



Rui Filipe Nunes Tareco

Licenciado em Ciências de Engenharia Mecânica

Identificação de Polímeros Termoplásticos com Espectroscopia de Infravermelhos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica

Orientador: Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos,
Professor Associado
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Carla Moreira Machado
Arguentes: Prof. Doutor José Barata Oliveira
Prof. Doutor Pedro Manuel Cardoso Vieira



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2019

Identificação de Polímeros Termoplásticos com Espectroscopia de Infravermelho

Copyright © **2019 Rui Filipe Nunes Tareco**

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente dissertação, contei com o apoio direto ou indireto de diversas pessoas às quais estou profundamente grato. Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos contributos quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Ao Orientador desta dissertação, Professor Doutor Telmo Jorge Gomes dos Santos pelo acompanhamento, disponibilidade, debates de ideias, críticas, correções e sugestões ao longo de toda esta dissertação.

Ao Eng. Eduardo Pinto do núcleo de Robótica pela disponibilidade, ajuda e partilha de conhecimento de circuitos eletrónicos, filtros e fotodíodos.

Ao Eng.º Patrick Inácio e ao Eng.º Miguel Machado, pela disponibilidade e ajuda ao longo de todo o trabalho onde partilharam comigo as dificuldades e contribuíram com as suas ideias e críticas construtivas. Também quero deixar um agradecimento aos restantes colegas do laboratório, Samuel Simões, Carlos Simão, Pedro Catarino, Francisco Ferreira e Rui Santos, que demonstraram grande espírito de amizade e entreajuda.

Aos meus amigos e colegas de faculdade, que me acompanharam durante todo o percurso académico António Tavares, Pedro Cruz, David Palma, Jorge Colaço e André Ferreira. Aos amigos de sempre, que apesar da minha mudança para Almada mantivemos o contacto, agradeço a sua amizade e apoio ao longo destes últimos anos. Ao Bernardo e Joaquina Varela Crujo, por toda a amizade, apoio e entusiasmo demonstrado ao longo dos meus anos de estudante o que me proporcionou condições para poder melhorar a nível pessoal e intelectual.

Ao meu pai que despertou em mim, desde muito cedo, o gosto pelos processos mecânicos, mecanismos, ligações mecânicas e pelo funcionamento de sistemas em geral que fez de mim a pessoa que sou hoje e que deu tudo para que eu chegasse a este momento da vida. A minha irmã e mãe, que me apoiaram, tendo sempre uma palavra encorajadora nos momentos de maior desânimo. Ainda a minha Tia Adelaide, pela ajuda dada ao longo da minha estadia em Almada. Ainda quero agradecer ao meu primo Gonçalo que foi meu colega de casa durante 3 anos onde partilhamos muitas vivências e conhecimento. Sem eles não seria possível chegar a este ponto.

RESUMO

A separação dos polímeros é fundamental para o reaproveitamento e sustentabilidade ecológica das matérias primas finitas devido à elevada taxa de eliminação de resíduos.

O objetivo da dissertação foi desenvolver e validar experimentalmente um protótipo laboratorial que sirva de prova de conceito na identificação dos diferentes tipos de polímeros termoplásticos mais comuns, e que sirva de base de aprendizagem para futuros desenvolvimentos.

Foram criadas duas abordagens baseadas na Espectroscopia de Infravermelhos Próximo de modo a obter os espectros de cada material. Para a conceção do protótipo foi necessário projetar e conceber os circuitos ótico-eletrónicos, estruturas mecânicas, os suportes para as placas de circuitos e foi concebida uma PCB. Foram desenvolvidos programas dedicados para o controlo das medições, aquisição e processamento do sinal e comparação dos diferentes espectros dos materiais. O conjunto do circuito do ótico-eletrónico, mecânico e do software constituem o protótipo laboratorial.

Os resultados dos ensaios experimentais demonstraram a repetibilidade do processo, a influência das cores no sinal adquirido e a espessura das amostras. Concluiu-se que a abordagem baseada em LED permitiu identificar e distinguir eficazmente os espectros dos materiais PET, PEAD, PVC, PEBD, PS e PP.

PALAVRAS-CHAVE

Polímeros, Espectroscopia de Infravermelho Próximo, Resíduos Sólidos Poliméricos, Espectrómetro Baseado em LED, Espectrómetro Baseado em Fabry-Pérot sintonizável

ABSTRACT

Polymer separation is essential for the reuse and ecological sustainability of the finite raw materials due to high rate of waste disposal.

The dissertation objective was to design, develop and validate a laboratory prototype that serves as proof of concept in the identification of different types of the most common thermoplastic polymers, and that can be used as learning base for future developments.

Two approaches were taken based on Near Infrared Spectroscopy in order to obtain the spectra of each material, one based on the LED principle and the other in the Fabry-Pérot variable interferometer. For the prototype design it was necessary to design the optical-electronic circuits, mechanical structures, circuit board supports and PCBs. Dedicated programs were developed for the control and signal acquisition and to perform the signal processing and comparison between different samples. The laboratorial prototype is composed by the optical-electronic circuit, the mechanical chassis and the software.

The experimental validation demonstrated the repeatability of the process, the influence of the polymer colours on the acquired signal and the different thicknesses of the samples. The LEDQ based approach allowed the identification and the effective distinction of spectra of the following materials: PET, HDPE, PVC, LDPE, PS and PP.

KEY-WORDS

Polymer, Near Infrared Spectroscopy, Polymeric Solid Waste, LED Based Spectrometer, Spectroscopy based in Fabry-Pérot

ÍNDICE

| | |
|---|------------|
| AGRADECIMENTOS..... | v |
| RESUMO | vii |
| ABSTRACT..... | ix |
| KEY-WORDS..... | ix |
| ÍNDICE | xi |
| LISTA DE FIGURAS | xv |
| LISTA DE TABELAS | xix |
| NOMENCLATURA | xxi |
| 1 – INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 – Motivação | 1 |
| 1.2 – Objetivos..... | 3 |
| 1.3 – Metodologia e Trabalho Realizado..... | 4 |
| 1.4 – Estrutura da Dissertação..... | 5 |
| 2 – ESTADO DA ARTE E MATERIAIS A TRIAR | 7 |
| 2.1 – Introdução..... | 7 |
| 2.2 – Materiais com interesse em separar | 7 |
| 2.3 – Termoplásticos | 9 |
| 2.3.1 – Polietileno Tereftalato – PET..... | 9 |
| 2.3.2 – Polietileno de Alta Densidade – PEAD | 10 |
| 2.3.3 – Policloreto de vinil – PVC | 10 |
| 2.3.4 – Polietileno de baixa densidade –PEBD..... | 11 |
| 2.3.5 – Polipropileno – PP..... | 11 |
| 2.3.6 – Poliestireno – PS..... | 12 |
| 2.4 – Principais Técnicas de Reciclagem Polimérica | 13 |
| 2.4.1 – Reciclagem Primária ou Pré-consumo | 13 |
| 2.4.2 – Reciclagem Secundária ou Reciclagem Mecânica | 14 |
| 2.4.3 – Reciclagem Terciária ou Reciclagem Química | 14 |
| 2.4.4– Reciclagem Quaternária ou Inceneração..... | 16 |
| 2.5 – Métodos de Reciclagem Mecânica – Triagem automática | 17 |
| 2.5.1 - Técnicas de Raios-X | 18 |
| 2.5.2 - Identificação Auxiliada por Laser | 18 |
| 2.5.3 - Identificação através de Marcadores | 19 |
| 2.6 – Espectroscopia de infravermelho Próximo – NIR..... | 19 |
| 2.6.1 – Introdução à Espectroscopia de infravermelho próximo - NIR..... | 19 |
| 2.6.2 – Região Espectral NIR..... | 23 |
| 2.6.3 – Métodos de Análise NIR..... | 26 |
| 2.6.5 – Teoria da Vibracional da Espectroscopia | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6.6 – Instrumentação NIR | 32 |
| 2.7 – Síntese do Capítulo | 33 |
| 3 – MATERIAIS, METODOS E PROJETO DO PROTOTIPO LABORATORIAL | 35 |
| 3.1 – Introdução..... | 35 |
| 3.2– Requisitos Funcionais e Diferentes Abordagens..... | 36 |
| 3.3 – Seleção das Fontes de Radiação | 39 |
| 3.3.1 – Seleção dos LED | 39 |
| 3.3.2 – Luz Policromática..... | 40 |
| 3.4 – Seleção do Tipo de Medição da Amostra | 41 |
| 3.5 – Seleção dos Detetores – Fotodíodos | 42 |
| 3.5.1 – Abordagem 1 | 43 |
| 3.5.2 – Abordagem 2 | 43 |
| 3.7 – Fontes de Alimentação | 45 |
| 3.8 – Placa de Aquisição do Sinal – DAQ | 45 |
| 3.9 – Projeto dos Circuitos Eletrónicos e Seleção dos seus componentes | 46 |
| 3.9.1– Circuito de Aquisição e Amplificação para sinais de baixo valor de corrente..... | 46 |
| 3.9.2 – Circuito de Alimentação e Comutação dos LED | 51 |
| 3.9.3 – Circuito de Medição da Temperatura..... | 51 |
| 3.10 – Projeto e Modelação da Componente Mecânica..... | 53 |
| 3.11 – Síntese do Capítulo..... | 55 |
| 4 – PRODUÇÃO E SOFTWARE..... | 57 |
| 4.1 – Introdução..... | 57 |
| 4.2 – Produção das Placas de Circuitos | 57 |
| 4.2.1 - Protoboard | 57 |
| 4.2.2 - Placas de Soldar..... | 60 |
| 4.2.3 – Printed Circuit Board | 62 |
| 4.3 – Estrutura Mecânica | 63 |
| 4.3.1 - Suportes desenvolvidos para as placas | 63 |
| 4.3.2 - Camara Escura com o Tripé | 65 |
| 4.4 – Software Desenvolvido..... | 66 |
| 4.3.1 – LabVIEW | 66 |
| 4.3.2 – MATLAB..... | 68 |
| 4.5 – Síntese do Capítulo..... | 69 |
| 5 – ENSAIOS LABORATORIAIS E ANÁLISE DE RESULTADOS | 71 |
| 5.1 – Introdução..... | 71 |
| 5.2 – Caracterização das Amostras | 71 |
| 5.3 – Procedimento Experimental | 72 |
| 5.4 – Ensaio de validação e Comentários | 73 |
| 5.5 – Ensaio aos Polímeros e Comentários..... | 79 |
| 5.6 – Síntese do Capítulo..... | 84 |
| 6 – CONCLUSÕES, DIFICULDADES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS | 85 |
| 6.1 – Conclusões | 85 |
| 6.2 – Dificuldades na execução do Projeto | 86 |
| 6.3 – Propostas para Desenvolvidos Futuros | 87 |

| | |
|--|-----------|
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 89 |
| ANEXOS | 95 |
| Anexo 1 - Materiais Poliméricos, Termoendurecíveis, Elastômeros e Fibras | 96 |
| Anexo 2 - Métodos de Reciclagem Química..... | 101 |
| Anexo 3 - Métodos de Reciclagem Energética ou Quaternária..... | 105 |
| Anexo 4 – Principais Métodos de Separação de Material Granulado | 106 |
| Anexo 5 – Polímeros por Setor Industrial | 109 |
| Anexo 6 – Radiação Eletromagnética e Espectroscopia | 110 |
| Anexo 7 – Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos | 111 |
| Anexo 8 - Comparação de espectroscopias vibracionais NIR, MIR e Raman | 112 |
| Anexo 9 – Setores Industriais e Aplicações de NIR..... | 114 |
| Anexo 10 – Possíveis tipos de seletores do comprimento de onda | 117 |
| Anexo 11 – Absorvância, Refletância e Transmitância | 121 |
| Anexo 12 – Princípio de funcionamento, modos e materiais utilizados no Fotodíodo | 122 |
| Anexo 13 – Transístor e Termístor..... | 124 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Procura de Polimericos na União Europeia em 2016 [1] | 8 |
| Figura 2.2 - Monómero de etileno tereftalato..... | 10 |
| Figura 2.3 - Monómero de etileno..... | 10 |
| Figura 2.4 - Monómero de cloreto de vinil..... | 11 |
| Figura 2.5 - Monómero de etileno..... | 11 |
| Figura 2.6 - Monómero de propileno..... | 12 |
| Figura 2.7 - Monómero de Estireno..... | 12 |
| Figura 2.8 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem mecânica granular com material polimerico [30] | 14 |
| Figura 2.9 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem Química[30] | 15 |
| Figura 2.10 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem Energética – Inceneração [30] | 17 |
| Figura 2.11 - Espectros Normalizados para os diferentes plásticos [REF]..... | 20 |
| Figura 2.12 - Modos de vibração molecular | 21 |
| Figura 2.13 - Principais bandas e posições de pico para as absorções no infravermelho próximo [41] | 23 |
| Figura 2.14 - Comprimentos de onda e números de onda de algumas bandas espectrais de compostos no infravermelho próximo [41]. | 24 |
| Figura 2.15 - Espectros de Absorvância ($\log(1 / \text{Transmitância})$) NIR dos 1100-2500 nm de solventes tipicamente utilizados em química [41]. | 24 |
| Figura 2.16 - Espectros de absorção de diferentes graus de celulose microcristalina que variam em tamanho de partícula [41]. | 25 |
| Figura 2.17 - Características químicas e físicas da região espectral do NIR que variam com o comprimento de onda [41] | 25 |
| Figura 2.18 - Representação dos Espectros das duas abordagens, identificação e qualificação que são utilizadas para inspeção de matéria-prima [41]..... | 27 |
| Figura 3.1 - Principais componentes empregados num espectrómetro NIR [93]. | 36 |
| Figura 3.2 - Esquema da Abordagem 1 | 37 |
| Figura 3.3 - Esquema da Abordagem 2 | 38 |
| Figura 3.4 - Gráfico dos diferentes picos de comprimento de onda dos LED [43] | 40 |
| Figura 3.5 - Espectro de várias lâmpadas de Tungsténio-Halogénio com diferentes cores[44] .. | 41 |
| Figura 3.6 - Estrutura interna do Dispositivo MEMS-FPI..... | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.7 - Vista transversal do filtro sintonizável MEMS-FPI..... | 44 |
| Figura 3.8 - Esquema elétrico da abordagem 1 com um estágio de amplificação | 47 |
| Figura 3.9 - Esquema elétrico da abordagem 2 com 1 estágios de amplificação e 2 de filtragem | 47 |
| Figura 3.10 - Esquema simplificado do Amplificador de Transimpedância [46] | 48 |
| Figura 3.11 - Esquema simplificado do Amplificador de Transimpedância com um fotodíodo e com uma fonte de radiação[46] | 49 |
| Figura 3.12 – Esquema elétrico do filtro de Butterworth de 3º ordem dois estágios | 50 |
| Figura 3.13 – Frequencia vs Magnitude do Filtro | 50 |
| Figura 3.14 – Esquema elétrico de comutação e alimentação dos 13 LED | 51 |
| Figura 3.15 - Esquema elétrico thermistor NTC | 52 |
| Figura 3.16 – Modelo da Camara Escura em três dimensões a) fechada b) aberta | 53 |
| Figura 3.17 – 1º Modelo do suporte das placas a) vista cavaleira b) Vista de baixo | 54 |
| Figura 3.18 – 2º Modelo do suporte das placas a) vista cavaleira b) Vista de cima | 54 |
| Figura 4.1 – Teste do circuito de aquisição com um estágio de amplificação com pequena filtragem | 58 |
| Figura 4.2 – Teste do Circuito de alimentação e comutação dos LED a) vista de perspectiva b) vista de cima | 59 |
| Figura 4.3 – Teste do circuito de aquisição de temperatura com termístor NTC..... | 59 |
| Figura 4.4 – Placa de Soldar de aquisição e amplificação da Abordagem 1 a) vista de cima b) vista de perspectiva..... | 60 |
| Figura 4.5 – Placa de soldar de comutação e alimentação dos LED a) vista de cima com LED de teste b) vista de cima sem LED | 61 |
| Figura 4.6 - Placa de Soldar de aquisição e amplificação da Abordagem 2 a) vista de cima b) vista de cima e ligação á placa de aquisição DAQ | 61 |
| Figura 4.7 – PBC desenvolvida capaz de realizar ambas as abordagens..... | 62 |
| Figura 4.8 – Níveis de camadas e posicionamento dos componentes da PCB desenvolvida.. | 62 |
| Figura 4.9 – PCB já soldada para a 1º abordagem com LED de Teste..... | 63 |
| Figura 4.10 – Primeiro suporte para as placas de aquisição e LED da Abordagem 1 a) vista de perspectiva da parte inferior onde monta a placa dos LED b) vista de perspectiva onde mostra o sitio de encaixe da placa de aquisição do sinal..... | 63 |
| Figura 4.11 – Segundo suporte para as placas de aquisição e LED da Abordagem 1 a) vista de perspectiva com a placa dos LED montada b) vista de cima com a placa dos LED montada c) Vista da parte de trás onde se monta a placa de aquisição do sinal | 64 |
| Figura 4.12 – Suporte da Placa de Aquisição da Abordagem 2 | 65 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.13 – Camara Escura com o 1º Tripe, com o 1º suporte e com o foco luminoso da luz policromática montado..... | 65 |
| Figura 4.14 – Camara Escura com o 2º Tripe sem suporte de placas | 66 |
| Figura 4.15 – Interfase gráfica do Programa em LabVIEW para a primeira abordagem | 67 |
| Figura 4.16 – Interfase gráfica do programa em LabVIEW do controlo da temperatura da primeira abordagem | 67 |
| Figura 5.1 – Ensaio em vazio I_0 de longa duração | 74 |
| Figura 5.2 - Ensaio em vazio I_0 de longa duração aumentando a distância caminho ótico | 74 |
| Figura 5.3 - Ensaio com PS Vermelho..... | 75 |
| Analizando as figuras 5.3, 5.4 e 5.5 verifica-se que a intensidade maxima dos picos varia em função da cor superficial da amostra a identificar. Verifica-se na figura 5.3 que o PS vermelho apresenta um pico maximo de aproximadamente 1Volt, enquanto que o PS cinzento presente na figura 5.4 apresenta um pico de 0.5V para o mesmo comprimento de onda, enquanto que o PS castanho presente na 5.5 apresenta um pico maximo de 0,25 mantendo todas as condições de ensaio. Verifica-se porem que a forma do sinal, isto é picos e vales, mantem a porporção apenas diminui ou aumenta a sua intensidade em função da cor superficial. | 76 |
| Figura 5.9 – Proximidade das cores do Espectro visivel ao infravermelho..... | 78 |
| Figura 5.11 - Ensaio Realizado com PEAD – Amostra 3..... | 80 |
| Figura 5.12 - Ensaio Realizado com PVC – Amostra 14 | 81 |
| Figura 5.13 - Ensaio Realizado com PEBD – Amostra 8..... | 82 |
| Figura 5.14 - Ensaio Realizado com PP – Amostra 5 | 83 |
| Figura 5.15 - Ensaio Realizado com PS – Amostra 6 | 84 |
| Figura A5.1. – Consumo de Polímeros por setor industrial s na União Europeia[85]..... | 109 |
| Figura A8.6.1 - Algumas características e diferenças entre a espectroscopia NIR, MIR e Raman [41]. | 112 |
| Figura A10.1 - Esquema ilustrativo das condições para uma interferência construtiva na transmissão da radiação que passa por um filtro de interferência, onde A e B são filmes metálicos semitransparentes. | 117 |
| Figura A10.2 - Exemplo de um espectro de transmitância de um filtro interferométrico[87] . | 118 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1 - Modelo dos LED e respetivos máximo e mínimos de emissão assim como a tensão de alimentação. | 39 |
| Tabela 3.2 - Tipos de Lâmpada, cor, potência, fabricante e modelo | 41 |
| Tabela 3.3 - Forma da tabela utilizada nos ensaios práticos | 42 |
| Tabela 3.4 - Fotodíodos utilizados nas abordagens e os seus comprimentos de onda | 43 |
| Tabela 3.5 - Modelos, Comprimentos de Onda e Voltagens do Filtro | 45 |
| Tabela 5.1 – Identificação das Amostras por família, cor, forma e dimensões..... | 71 |
| Tabela 6.1 – Fotodíodos da possível solução | 87 |
| Tabela A1.1 - Símbolos com o código da “Society of Plastics Industry” para os diferentes plásticos de embalagens e respetivas aplicações em embalagem e em produtos reciclado [17,18]. | 99 |
| Tabela A4.1 - Densidades Polímeros [80]..... | 107 |
| Tabela A7.1 - Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos e o seu respetivo comprimento de onda | 111 |
| Tabela A12.1 - Materiais utilizados nos fotodíodos e respetivos comprimentos de onda | 123 |

NOMENCLATURA

| | |
|------|--|
| DAQ | <i>Data acquisition</i> |
| DEMI | Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial |
| FCT | Faculdade de Ciências e Tecnologia |
| NDT | <i>Non-Destructive Testing</i> |
| NI | <i>National Instruments</i> |
| UNL | Universidade Nova de Lisboa |
| RSU | Resíduos Sólidos Urbanos |
| EA | Ecoponto Amarelo |
| RPS | Resíduos Poliméricos Sólidos |
| NIR | Near InfraRed |
| PET | Politereftalato de Etileno |
| PEAD | Polietileno de Alta Densidade |
| PVC | Policloreto de Vinil |
| PEBD | Polietileno de Baixa Densidade |
| PP | Polipropileno |
| PS | Poliestireno |



1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Motivação

Nas sociedades modernas um dos maiores desafios é a gestão de resíduos. O paradigma vigente, baseado na extração, produção e rápido descarte, confronta-se hoje com a limitação de recursos. Esta escassez tem vindo a aumentar a necessidade da sociedade moderna evoluir para um desenvolvimento mais sustentável. O consumo desenfreado das sociedades tem atingido valores demasiado preocupantes e a redução dos resíduos ainda está distante, então é necessário o desenvolvimento de soluções inovadoras para a gestão de resíduos plásticos (Reutilização e Reciclagem) [1].

Esta dissertação focou-se nos Resíduos Polímeros Sólidos (RPS), em particular nos polímeros termoplásticos, vulgo plásticos, devido a estes serem grande parte dos resíduos gerados mundialmente, apresentarem boa capacidade para serem reciclados, para além da matéria-prima ser de origem não renovável e finita [1,2]. Os polímeros possuem lenta ou inexistente biodegradabilidade, se colocados em aterros resultam num problema devido ao espaço físico e temporal que ocupam, interferindo negativamente nos processos de estabilização biológica [3]. Assim, a sua colocação em aterro sanitário deveria ser repensada, uma vez que para além do elevado volume ocupado, apenas uma minoria dos plásticos é biodegradável [4].

Os Polímeros são materiais usados em diferentes áreas porque estes combinam alto desempenho com um uso eficiente de recursos. Do ponto de vista económico, os plásticos reduzem custos. Em termos de versatilidade e capacidade de inovação, os plásticos estão em melhor posição para responder a uma ampla gama de necessidades tecnológicas emergentes [1]. Estes tornaram-se materiais-chave em setores estratégicos como o embalamento, a

construção civil, os transportes, a energia renovável, dispositivos médicos ou mesmo no desporto. Karl-H. Foerster, Diretor executivo da PlasticsEurope afirma que se os plásticos não existissem, as sociedades modernas precisariam de inventá-los para garantir um futuro sustentável [1].

Segundo um estudo divulgado no Dia Mundial do Ambiente pela ONU, anualmente são produzidas mais de 400 milhões de toneladas de plástico em todo o mundo. No entanto, apenas 9% dos resíduos são reciclados. Esta investigação conclui ainda que 79% dos resíduos são depositados em aterro ou abandonados no meio ambiente e 12% incinerados. Somente em 2018, os produtores globais produzirão aproximadamente 360 milhões de toneladas de plástico, utilizando 17 milhões de barris de petróleo na sua produção. O estudo revela também que, são compradas cerca de 1 milhão de garrafas plásticas a cada minuto, são consumidos até 5 triliões de sacos de plástico anualmente e 13 milhões de resíduos plásticos vão parar aos oceanos todos os anos. O estudo revela também que os plásticos demoram 100 anos, no mínimo, para se degradarem no meio ambiente, 50% dos plásticos de consumo são descartados apos a primeira utilização e 10% de todos os resíduos gerados por seres humanos são de plásticos. A produção está prevista para atingir 500 milhões de toneladas até 2025 e um escalonamento de 619 milhões de toneladas até 2030 [5].

A Reciclagem destes materiais não pode ser realizada com diferentes famílias de polímeros devido aos seus diferentes pontos de fusão e consequente perda de propriedades quando existe mistura e/ou contaminação de diferentes tipos de polímeros. Mesmo na Recolha Seletiva do Ecoponto amarelo, EA, esta apresenta vários tipos de polímeros, logo não garante a separação por tipo de polímero. Então, antes de reciclar tem que ser resolvido o problema de incompatibilidade através da separação dos polímeros, que deve ser feita para classificar os diferentes tipos de polímeros e eliminar os seus contaminantes [6]. Quando os polímeros são reciclados, se não existir uma correta separação dos contaminantes, a introdução de um polímero contaminante pode levar à redução das propriedades do material reciclado devido aos diferentes pontos de fusão [7]. Por exemplo, a contaminação de PP em PEAD aumenta a fragilidade do PEAD [8]. Outro exemplo, a contaminação de PVC, mesmo em pequenas concentrações no PET, bastam 0,05 kg de PVC dentro de 1.000 kg de PET para destruir completamente as propriedades das resinas. O PVC pode formar ácidos que reduzem as propriedades da resina PET, tanto física quanto quimicamente, fazendo com que o plástico PET se torne frágil e amarelado que são os dois dos aspetos mais importantes do PET - resistência ao impacto e ser translucido (transparente). Sendo que a Incineração destes materiais também não é a opção mais indicada, devido a alguns plásticos quando queimados

produzirem gases e cinzas tóxicas, contendo dioxinas, cloro, entre outros. Concluímos que é aconselhável reutilizar e reciclar estes resíduos poliméricos[9].

Apesar de existirem alguns métodos para diferenciar os tipos de polímeros ainda é necessário investigar e aprofundar técnicas capazes de elevadas capacidades de processamento e aplicáveis na indústria. Basicamente estas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos a separação química, que não tem capacidade de processamento para o volume de resíduos produzidos diariamente, e a separação mecânica, que se divide em dois subgrupos, a Triagem automática e a separação granular. A separação granular baseia-se na separação do material, depois de fragmentado, através das diferenças de densidade. A dificuldade deste processo reside na proximidade das densidades de algumas das famílias de polímeros com maior representação, o que torna o processo bastante dispendioso e rigoroso devido à utilização de diferentes espumas e líquidos com densidades muito aproximadas na ordem das decimas. A triagem automática pode ser efetuada com recurso a sistemas de identificação de resinas colocados na produção dos mesmos ou através de espectroscopia de infravermelho próximo.

Apesar da triagem automática com recurso à espectroscopia do infravermelho próximo parecer ser a solução para a identificação dos RPS, os fundamentos teóricos, componentes óticos e/ou eletrónicos, esquemas elétricos, processamento de sinal e o seu funcionamento em geral ainda está pouco aprofundado na comunidade científica. Existem muitos investigadores a avaliar equipamentos já desenvolvidos, mas na parte da fabricação do equipamento não se alongam. Isto mostra que existe o conhecimento, mas encontra-se maioritariamente em cinco ou seis empresas e estas protegem os seus desenvolvimentos através de caixas seladas e apenas a marca pode fazer manutenção tornando-se difícil o acesso aos componentes e software utilizado. A falta de investigação científica na área e a sua complexidade faz com que o preço dos equipamentos já montados seja elevadíssimo e por isso torna-se impraticável em muitos países com menos recursos, para além da obrigatoriedade da dispendiosa manutenção na marca. Quando existem realmente recursos para adquirir o equipamento por exemplo numa Unidade de Tratamento Mecânico e Biológico de Resíduos é o componente mais dispendioso e limitador na capacidade de processamento da Unidade.

1.2 – Objetivos

O objetivo desta dissertação foi desenvolver e validar experimentalmente um protótipo laboratorial que sirva de prova de conceito na identificação dos diferentes tipos de polímeros termoplásticos mais comuns no dia -a -dia, para posteriormente serem separados. Pretende-se

que o protótipo seja capaz de realizar uma análise contínua, rápida, sem contacto e que seja um sistema mais económico que os disponíveis no mercado. Pretende-se também que esta dissertação sirva de base para futuros desenvolvimentos de um protótipo que possa vir a ser implementado em chão de fábrica e que possa vir alcançar uma elevada capacidade de processamento.

Com este protótipo pretende-se lançar as bases para identificar e posteriormente separar os RPS, reaproveitando os resíduos e reduzindo consideravelmente a deposição destes em aterro sanitário, aproveitando assim a energia nele contida e contribuindo para sustentabilidade ecológica e diminuindo o consumo e dependência dos combustíveis fósseis.

1.3 – Metodologia e Trabalho Realizado

Para se alcançar os objetivos começou-se por compilar os diferentes trabalhos de pesquisa realizados por investigadores nas áreas de gestão, reciclagem e recuperação de resíduos poliméricos sólidos juntamente com as várias técnicas de identificação e/ou separação dos mesmos. Com o propósito de averiguar justificadamente qual a técnica que satisfaz uma elevada capacidade de processamento e capaz de identificar e separar os diferentes polímeros, realizando assim uma análise sem contacto, contínua e em tempo real na indústria.

A tentativa de resolver esta problemática apresentada neste trabalho baseou-se em duas abordagens distintas. A primeira abordagem utiliza a fonte luminosa como seletor dos diferentes comprimentos de onda através de diferentes LED com diferentes comprimentos de onda e mesmo a resposta espectral refletida através de um fotodíodo na gama NIR com uma amplitude espectral no intervalo pretendido, entre 0,7 e os 1,7 nm.

A segunda abordagem consiste na utilização de um fotodíodo de última geração que tem incorporado um filtro de Fabry-Pérot variável e uma fonte luminosa que abarque a zona espectral pretendida.

Abordagem 1 – Comprimento de onda Segmentado pelos LED e fotodíodo NIR abrangente

- Radiação incidente segmentada em comprimentos de onda diferentes através de LED que emitem em faixas estreitas em diferentes comprimentos de onda, sendo atuados um de cada vez, sendo que quanto mais estreita a emissão espectral na zona infravermelha melhor é a resolução do espectro do polímero;
- Captura o espectro de reflexão através de fotodíodo com ampla gama de comprimento de onda na gama espectral NIR;

- Necessita de uma câmara escura para não haver interferência da radiação exterior.

Abordagem 2 – Radiação contínua e fotodíodo NIR com um filtro variável de Fabry-Pérot

- Radiação policromática a emitir em todo o espectro;
- Seletor de comprimento de onda, interferómetro variável de Fabry-Pérot;
- Capturar de espectro da reflexão através dos fotodíodos na gama espectral NIR.

Depois de averiguada qual a técnica mais indicada, foi necessário a escolha dos componentes óticos, elétricos e luminosos e respetivos projeto dos diagramas elétricos, tais como, fontes de radiação contínuas, LED discretos, Fotodíodos com e sem filtro e que abrangessem a zona espectral pretendida, amplificadores operacionais, transístores, resistências e placa de aquisição de dados. Depois para garantir condições de ensaio idênticas foi projetado e concebido um tripe para servir de suporte aos equipamentos e que permite regulação vertical da distância do fotodíodo e da fonte luminosa à amostra para os diferentes equipamentos de excitação e captura do sinal e uma câmara escura para não existir contaminação do ensaio pela radiação exterior, onde foram realizados os ensaios. Para realizar a aquisição e processamento do sinal foi necessário elaborar um programa em LABVIEW e em MATLAB para realizar o processamento dos resultados.

Posteriormente foram montados os diferentes componentes que produziram um protótipo laboratorial baseado no princípio da reflexão na espectroscopia de infravermelhos com o propósito de identificar resíduos poliméricos sólidos provenientes de RSU e do EA. Este protótipo consiste na excitação através de uma fonte de radiação Infravermelhos e a captura do espectro refletido através de um fotodíodo com alcance na gama de infravermelhos próximo. Em seguida, foram realizados testes experimentais e realizou-se o tratamento dos dados, com diferentes materiais, para calibrações e averiguar a correta identificação para análise da qualidade do protótipo e posterior discussão de resultados.

1.4 – Estrutura da Dissertação

A presente dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos, ao longo dos quais se faz referência a todas as matérias abordadas.

No Capítulo 1, de carácter introdutório, faz-se uma breve introdução à motivação subjacente a este trabalho, aborda-se os objetivos e metodologias utilizadas na dissertação.

No Capítulo 2 começa-se por uma breve introdução aos materiais poliméricos termoplásticos onde se realizou uma breve descrição das características e algumas aplicações

mais comuns. Realizou-se ainda uma pesquisa sobre os quatro diferentes tipos de reciclagem polimérica, Reciclagem Pré-consumo, Reciclagem Mecânica, Reciclagem Química e Inceneração. Apresenta-se os principais métodos existentes de separação de polímeros, com especial interesse nos que tenham capacidade para serem industrializados. Por fim, é apresentado um resumo do método escolhido, ou seja, Espectroscopia por Infravermelho Próximo assim como os seus princípios físicos e equipamentos e componentes no mercado.

No Capítulo 3 descrevem-se os requisitos funcionais, a seleção dos componentes e uma breve introdução aos mesmos e o projeto dos circuitos eletrónicos. São abordadas todas as etapas da construção do sistema de identificação de polímeros, assim como a mecânica envolvida, controlo e respetiva instrumentação.

No Capítulo 4 procedo à explicação da evolução na produção e montagem das placas de circuitos e dos componentes mecânicos, software desenvolvido e as validações iniciais dos resultados por comparação com o esperado na literatura.

No Capítulo 5 apresentam-se os resultados obtidos experimentalmente para as diferentes abordagens utilizadas e alguns comentários aos resultados. Por fim, ainda é realizada uma comparação das duas diferentes abordagens nas mesmas condições.

No Capítulo 6 apresentam-se as conclusões e as sugestões para desenvolvimentos futuros.

No final da dissertação apresenta-se um conjunto de anexos relativos aos polímeros em geral, métodos de reciclagem químicos, inceneração e resultados obtidos experimentalmente.



2 – ESTADO DA ARTE E MATERIAIS A TRIAR

2.1 – Introdução

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição das diferentes famílias de resíduos poliméricos termoplásticos incluindo as suas propriedades, características, aplicações e respetivos espectros de reflexão de forma a estabelecer pontos de partida. Esta dissertação foca-se nos termoplásticos devido a serem os únicos que apresentam capacidade para serem reciclados. No anexo 1, estão mais informações sobre polímeros em geral, as classificações das diferentes famílias de polímeros, assim com as suas principais aplicações. Neste capítulo aborda-se também a necessidade e importância da separação dos diferentes tipos de polímero.

Em seguida é realizado um levantamento com o objetivo de caracterizar o estado da arte na identificação e separação de resíduos poliméricos, no que diz respeito às diferentes técnicas de separação, expondo as suas vantagens e inconvenientes. Por fim é realizada a escolha justificada da técnica a utilizar para a separação de resíduos, assim como os princípios físicos, região espectral, métodos de análise e as diferentes áreas de aplicação.

2.2 – Materiais com interesse em separar

Através de diferentes pesquisas, observou-se que dentro da família dos polímeros apenas os termoplásticos apresentam interesse do ponto vista da reciclagem. Os polímeros Termoendurecíveis não podem ser reciclados enquanto que os termoplásticos podem ser reciclados [10]. No anexo 1 encontra-se uma descrição dos polímeros em geral, nomeadamente termo rígidos, elastómeros e fibras.

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, observando a figura 2.1 verificou-se que apenas existem seis famílias com procura significativa na União Europeia,

estas compõem os chamados Polímeros Termoplásticos Comerciais ou de Embalagem. As principais famílias de polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o PET, o PEAD, o PVC, o PEBD, o PP e o PS e representam de 80% da procura e consumo mundial[1, 3, 4], outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 19.3% do total. Justificando assim o interesse em triar estas resinas poliméricas, ou seja, identificar e separar nesta dissertação.

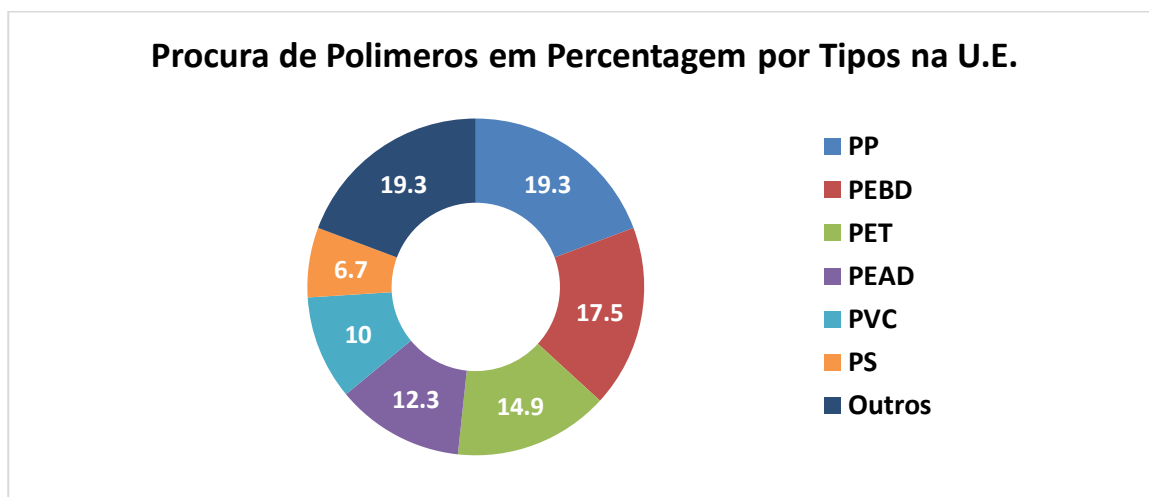


Figura 2.1 – Procura de Polimericos na União Europeia em 2016 [1]

À medida que o uso e produção de Plásticos de embalagem foi aumentando surgiu a necessidade de separar os diferentes tipos de recipientes para serem depois reciclados. O *Plastic Bottle Institute* da *Society of the Plastics Industry* (SPI) adotou um código de identificação de resinas poliméricas, ao qual foi atribuído um número que corresponde a cada família de resinas mais comuns dos termoplásticos. Estas estão marcadas com um triângulo de três setas e que possui um número que identifica o tipo de plástico [13,14].

Existem seis principais famílias deste tipo de polímeros:

- 1 - Polietileno tereftalato (PET)
- 2 - Polietileno de alta densidade (PEAD)
- 3 - Policloreto de vinil (PVC)
- 4 - Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- 5 - Polipropileno (PP)
- 6 - Poliestireno (PS)

Reservou-se ainda uma categoria denominada “outros” para os que são menos comuns ou os que não se enquadram nestas categorias.

2.3 – Termoplásticos

O termo plástico vem do grego, plastikos, que significa material adequado à moldagem. Os polímeros Termoplásticos, vulgarmente denominados por plásticos, são o tipo de polímeros mais encontrados no mercado. Estes não sofrem alterações quando são fabricados e podem ser fundidos diversas vezes, quando aquecidos acima da temperatura de transição vítrea tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão [15]. Logo, podem ser reciclados. Porém, o número de ciclos de aquecimento, ou seja, de reciclagens está limitado devido ao envelhecimento térmico, causado pela exposição repetida a temperaturas elevadas provoca a eventual degradação destes materiais [16]. Os termoplásticos possuem baixa densidade, boa aparência, são isolantes térmicos e elétricos, são resistentes ao impacto e possuem baixo custo, apresentando uma larga faixa de aplicações. Muitos destes são parcialmente cristalinos e alguns são totalmente amorfos [1–4].

Devido a todas estas propriedades, facilidade e baixo custo de produção e amplas possibilidades de aplicação, o consumo deste tipo de polímeros tem vindo a aumentar em todo o mundo. No anexo 1, encontra-se a tabela onde se pode observar uma lista com os polímeros mais comuns, os seus símbolos, com a indicação das principais áreas de aplicação enquanto materiais virgens e após reciclagem [4, 5].

No âmbito desta dissertação as propriedades interessantes são as suas formulações químicas que permitirão obter o espectro teórico dos plásticos em estudo.

2.3.1 – Polietileno Tereftalato – PET

O PET é um poliéster termoplástico de elevada dureza, rígido, excelente resistência à fadiga, à torção e ao desgaste, é transparente, dimensionalmente estável, resistente a produtos ácidos, solventes, óleos e gorduras e ainda fornece bom isolamento a gases e humidade e eletricidade [19–21].

Formulação Química: $(C_{10}H_8O_4)_n$

Polímero:

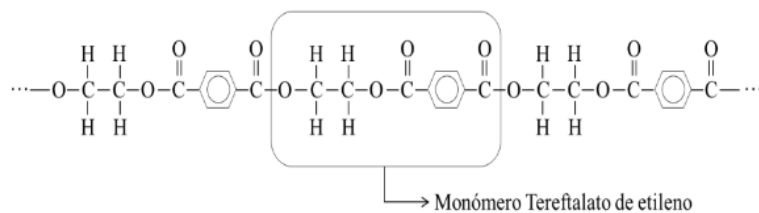


Figura 2.2 - Monómero de etileno tereftalato

2.3.2 – Polietileno de Alta Densidade – PEAD

O PEAD é um polietileno de alta densidade com excelentes propriedades isolamento contra a humidade, apresenta resistência a altas temperaturas, à tensão, compressão e tração, é leve, impermeável, rígido, apresenta boa resistência aos produtos químicos, a sua flexibilidade (de rígido a semi-flexível) e uma superfície suave [12,20], [21].

Formulação Química: $(C_2H_4)_n$

Polímero:

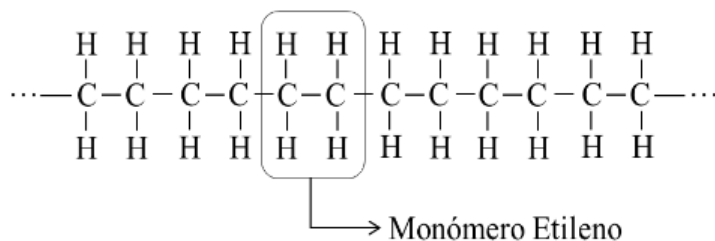


Figura 2.3 - Monómero de etileno

2.3.3 – Policloreto de vinil – PVC

Existem duas formas básicas de policloreto de vinil: rígido e flexível. O PVC rígido é um polímero não modificado que exibe resistência química a detergentes e possui rigidez e dureza elevada, apresentando-se mais resistente mecanicamente do que o PE e o PP. O PVC flexível é modificado através da adição de plastificadores de baixa massa molecular de forma a flexibilizar o polímero, baixando a Temperatura de Transição Vítrea (Tg). [12,19]. Este apresenta transparência elevada, e resiliência, flexível, resistente aos detergentes, possui boa aderência ao fecho de embalagens e permite a selagem por alta frequência (embalagens com líquidos)[21].

Formulação Química: $(C_2H_3Cl)_n$

Polímero:

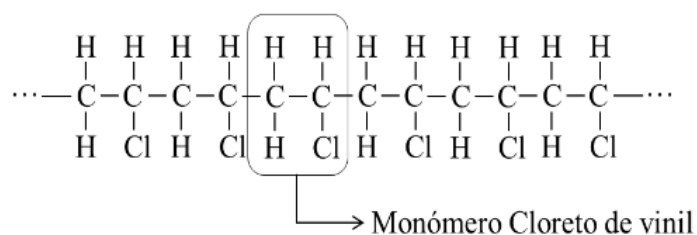


Figura 2.4 - Monómero de cloreto de vinil

2.3.4 – Polietileno de baixa densidade –PEBD

As propriedades gerais do PEBD são a flexibilidade, leve, ser translúcido, macio, risca facilmente, possui baixo ponto de fusão, boas propriedades de isolamento à humidade e elétricas, à sua flexibilidade, resistência ao impacto e ductilidade [20], [21].

Formulação Química: $(C_2H_4)_n$

Polímero:

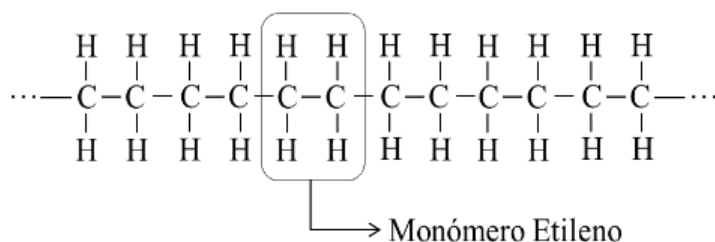


Figura 2.5 - Monómero de etileno

2.3.5 – Polipropileno – PP

O PP é um termoplástico com baixa densidade, boa flexibilidade e resistência a produtos químicos, à abrasão, à humidade e ainda resiste bem a variações de temperatura. É relativamente duro mas flexível, com elevada resistência à fadiga, superfície macia e translúcida. [12,19–21].

Formulação Química: $(C_3H_6)_n$

Polímero:

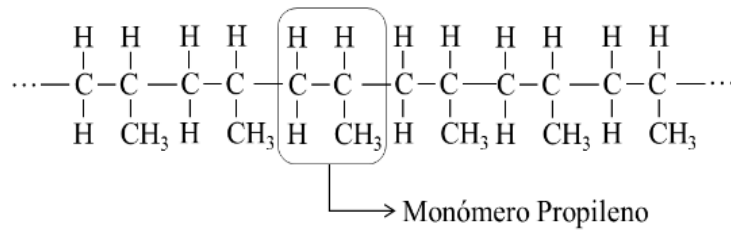


Figura 2.6 - Monómero de propileno

2.3.6 – Poliestireno – PS

O PS é um plástico que pode apresentar duas formas de ser produzido na forma rígida ou na de espuma. Na forma rígida, é transparente e rígido, elevada estabilidade dimensional, baixa absorção de humidade, brilho e propriedades elétricas apelativas, mas é quebradiço. Geralmente é co-polimerizado ou misturado com outros plásticos de forma a obter melhorias nas suas propriedades, contudo é muito afetado por gorduras e solventes, e permeável aos gases e ao vapor de água [19]. O PS expandido (EPS), na forma de espuma tem como propriedades gerais a baixa densidade aparente, por se encontrar na forma de espuma, opaco, dureza elevada, excelente isolamento térmico, capacidade de absorver o impacto, sendo no entanto suscetível à ação de gorduras e solventes [12,20,21].

Formulação Química: $(C_8H_8)_n$

Polímero:

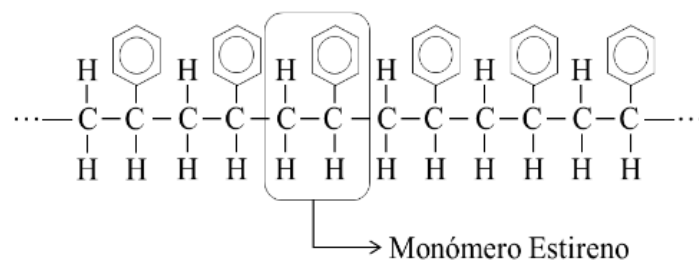


Figura 2.7 - Monómero de Estireno

Outros

Existem muitos outros polímeros para além dos seis termoplásticos mais comuns, que possuem uma gama de usos muito vasta no sector de engenharia. Exemplos incluem os poliuretanos, poliamidas (nylon) (PA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e policarbonato (PC). Os objetos multicamada ou os que têm uma mistura de polímeros também se encontram nesta categoria [20,21][21].

2.4 – Principais Técnicas de Reciclagem Polimérica

Existem muitos investigadores a abordar esta temática com diferentes técnicas e métodos para a identificação e separação deste tipo resíduo. Começou-se por compilar os diferentes trabalhos de pesquisa realizados por investigadores nas áreas de gestão, reciclagem e recuperação de resíduos poliméricos sólidos juntamente com as várias técnicas de identificação e separação dos mesmos.

Segundo a norma ASTM D 5033-90 (2000), as tecnologias de reciclagem para os diferentes materiais podem ser divididas em 4 tipos [2,22,23]:

2.4.1 – Reciclagem Primária ou Pré-consumo

A reciclagem primária, mais conhecida como re-extrusão [24] ou processo de ciclo fechado [25], consiste na reciclagem de polímeros um único tipo sem contaminações e com propriedades semelhantes ao material virgem [24,26], ou seja, o reaproveitamento de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção das próprias fábricas. Só pode ser feito com resíduos limpos ou semi limpos após a separação bem-sucedida dos contaminantes[2]. Consequentemente, o RSU não é adequado para reciclagem primária devido ao excesso de contaminação [27] e à presença de diferentes tipos de resinas poliméricas. Esta técnica é fácil de usar e popular junto dos produtores, devido ao reaproveitamento de resíduos de plástico em produto de qualidade semelhante à original [13,22,25].

Resumindo:

- Reaproveitamento de Resíduos da indústria de plásticos (peças defeituosas, sobras e aparas)
- Moagem, lavagem, secagem e reprocessamento
- Produto final com propriedades semelhantes à resina virgem

Vantagens:

- Iniciação de negócio exige menos capital e conhecimento
- Possibilidade de uso de equipamentos e processos semelhantes aos da indústria de plásticos
- Reaproveitamento de peças defeituosas, aparas, rebarbas das linhas de produção da própria fábrica

Desvantagens:

- Limitado a resíduos limpos ou muito limpos e de um único tipo
- Não aplicável ao RSU devido à existência de muitos contaminantes e à heterogeneidade de resíduos presentes.

2.4.2 – Reciclagem Secundária ou Reciclagem Mecânica

A reciclagem secundária envolve o processamento de resíduos por meios mecânicos em materiais com características semelhantes a matéria prima original [26,28,29]. É adequado para materiais pós-consumo, o que possibilita a existência de contaminação[23]. Este tipo de reciclagem divide-se em dois grandes grupos. O primeiro grande grupo consiste na separação dos diferentes tipos de polímeros termoplásticos entre si e na eliminação dos seus contaminantes. Esta separação ocorre tirando vantagens das suas propriedades físico-químicas, tais como, a sua forma, cor, densidade, estrutura química, e ou propriedades elétricas [2], obtendo-se produtos finais com propriedades mecânicas semelhantes as do material virgem [24,26].

A outra via possível consiste em retirar primeiro os contaminantes e em seguida triturar todos os polímeros misturados e reciclá-los como uma mistura sem separação. Contudo, a incompatibilidade termodinâmica (pontos de fusão e de transição vítrea) dos polímeros quimicamente diferentes leva a uma redução significativa das propriedades mecânicas das misturas resultantes [13,22]. Na figura 2.8 pode ser observado um tipo de ciclo de processamento de uma reciclagem mecânica granular com material polimérico.

Resumindo:

- Aceita Matéria-prima proveniente de Resíduos Sólidos Urbanos e Ecoponto Amarelo
- A primeira abordagem consiste na separação por tipo de polímero, obtendo-se propriedades mecânicas semelhantes as originais.
- A segunda abordagem consiste na moagem e refundição sem separação por tipo de polímero, mas aqui obtém-se uma resina com propriedades mecânicas inferiores as originais.

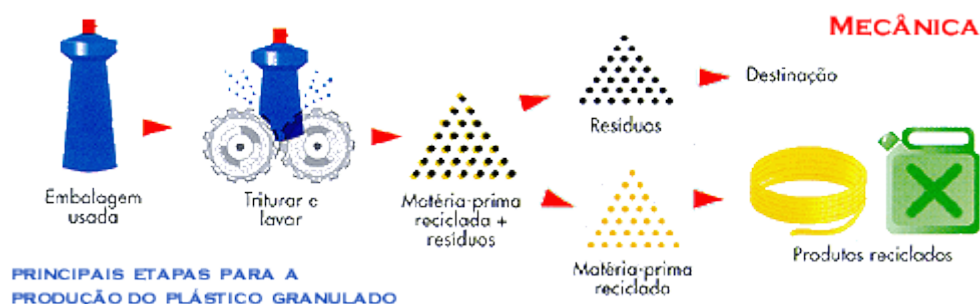


Figura 2.8 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem mecânica granular com material polimerico [30]

2.4.3 – Reciclagem Terciária ou Reciclagem Química

A reciclagem química permite o reprocessamento de misturas de resíduos poliméricos convertendo-os em produtos químicos e combustíveis, por meio de processos termoquímicos,

pirólises, hidrólises ou conversão catalítica [23]. Nestes processos as cadeias de polímeros sofrem divisões, obtendo novamente monómeros de baixa massa com as mesmas propriedades das matérias primas originais [13,22]. Reduz custos de pré-tratamento, de recolha e seleção.

Com tudo, a reciclagem terciária não é aplicável a todos os termoplásticos comerciais [2], não consegue satisfazer uma análise continua e industrial e não apresenta uma taxa de processamento que seja apelativa aos recicladores face à elevada formação de resíduos.

Na figura 2.9 pode ser observado um ciclo de processamento de uma reciclagem química em material polimérico. No Anexo 2 encontra-se informação mais detalhada sobre os métodos de reciclagem química.

Resumindo:

- Reciclagem com Processos químicos, despolimerização
- Nova polimerização, processamento, industrialização e nova utilização

Vantagens:

- Produção de matéria prima com qualidade semelhante a resina original

Desvantagens:

- Limitado a poucos polímeros (PET, PBT, PA)
- Custo superior ao da Reciclagem Mecânica
- Baixa capacidade de processamento de resíduos (ton/h)

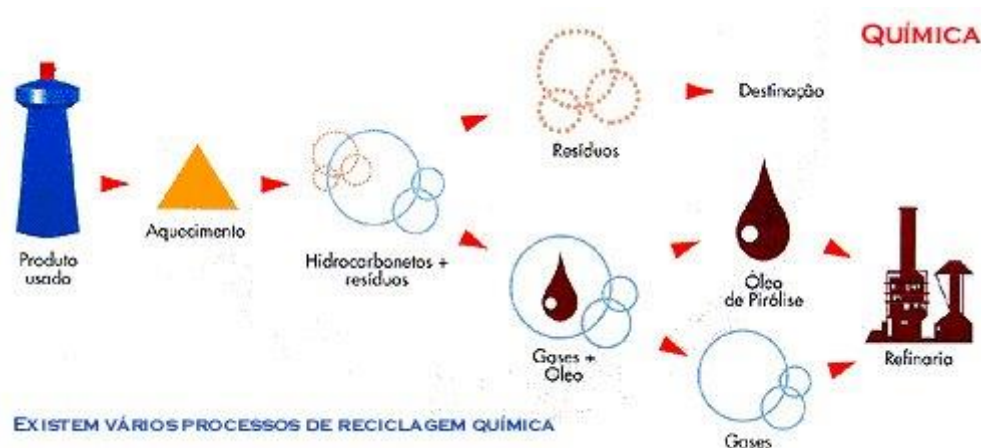


Figura 2.9 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem Química [30]

2.4.4– Reciclagem Quaternária ou Inceneração

Este tipo de reciclagem consiste na recuperação da energia contida nos resíduos plásticos através da combustão a altas temperaturas [14,23], reduzindo dos polímeros a resíduos inertes, cinzas, através inceneração dos resíduos num incinerador [13,22,26]. Os materiais poliméricos são derivados do petróleo bruto e possuem um valor calorífico muito alto [31]. Esta alternativa torna-se apelativa e viável tendo em conta a elevada taxa de descarte de polímeros. A eliminação de RSU por combustão está aumentando devido ao aumento na eficiência de novos incineradores [32].

Na figura 2.10 pode ser observado um ciclo de processamento de uma reciclagem Quaternária em material polimérico. No Anexo 3 encontra-se informação mais detalhada sobre os métodos de reciclagem energética.

Resumindo:

- Combustão completa do plástico a ser incinerado
- Aproveitamento do conteúdo energético

Vantagens:

- Não necessita separação prévia dos plásticos
- Capacidade calorífica relativamente alta
- 1 kg PE = 12 kWh de energia
- Poder semelhante ao diesel

Desvantagens:

- Combustão, gera gases poluentes
- Alguns polímeros libertam gases tóxicos
- Matéria-prima em grandes quantidades, para evitar desligar os incineradores
- Plantas de incineração devem ter sistemas antipoluição, em que a Eficiência é proporcional aos custos
- Eliminação da participação do plástico em novo ciclo produtivo

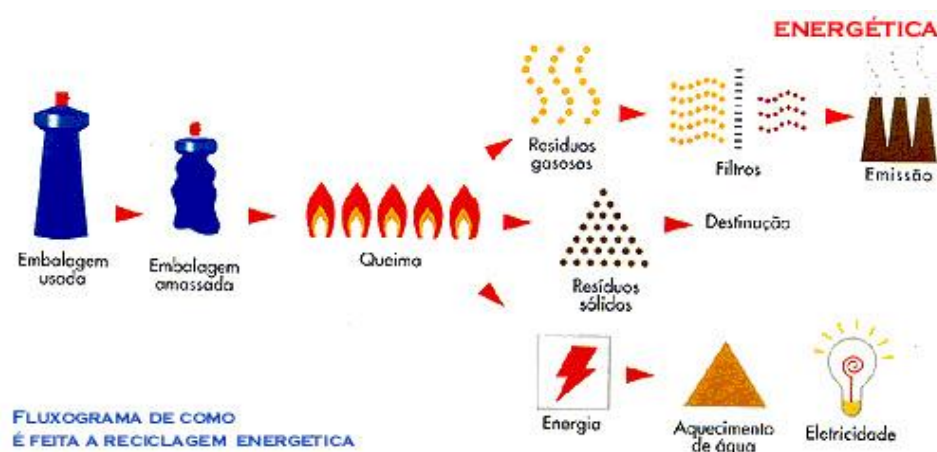


Figura 2.10 - Etapas de um dos tipos de Reciclagem Energética – Inceneração [30]

Conclui-se que apenas existem dois tipos de reciclagem aplicáveis aos resíduos poliméricos provenientes do EA e RSU e capazes de processar as grandes quantidades, são eles a Reciclagem Mecânica e a Inceneração.

A Inceneração só pode melhorar a eficiência dos reatores e a combustão gera gases poluentes, inclusive alguns polímeros libertam gases tóxicos. A reciclagem de resíduos poliméricos pelo método de recuperação de energia, apenas tem lógica quando os outros tipos de reciclagem não são possíveis implementar devido a restrições, tais como excesso de contaminação ou materiais que já se encontram com alterações nas propriedades devido à degradação térmica [24].

Então esta dissertação focar-se-á nos métodos de reciclagem mecânica visto serem os que tem mais margem para desenvolvimento e já são utilizados em algumas Unidades de Reciclagem. Os métodos de Reciclagem Química e Quaternária encontram-se mais detalhados nos Anexos 2 e 3 respetivamente.

2.5 – Métodos de Reciclagem Mecânica – Triagem automática

As técnicas de separação física de plásticos, podem ser divididas em duas categorias principais. Estes dois métodos podem ser utilizados independentemente, mas também se podem complementar. Uma das categorias consiste na separação de materiais granulados, também designada de micro separação. Esta técnica realiza a separação após fragmentação e baseia-se em métodos baseados em diferença de densidades, tais como, flotação por espumas, mesa oscilante e elutrição. No anexo 4, aborda-se os principais métodos de separação de material granular.

A triagem automática, também designada de macro separação, consiste na separação e/ou identificação de objetos inteiros tal e qual se apresentam com base na reflexão ou transmissão de dado tipo de radiação captada por detetores e a separação é realizada com recurso a atuadores. Estes sistemas são capazes de separar objetos com base na composição e/ou cor do material, calibre e forma. A triagem automática inclui a espectroscopia de Infravermelhos, raios-X, identificações a laser e os sistemas de marcação de resinas. Esta técnica não necessita de preparação da amostra mas é necessário ter em atenção no caso de objetos multimaterial [16].

2.5.1 - Técnicas de Raios-X

Estas permitem detetar componentes e aditivos com átomos pesados como o Cloro, Bromo, Cádmio, Chumbo etc., funcionam de forma semelhante as técnicas de infravermelho, através da exposição dos polímeros desconhecidos à radiação na gama espectral dos Raios X.

Dos polímeros comerciais apenas pode ser utilizado na separação de PVC, devido aos átomos de cloro presentes no PVC possuírem elevado peso atómico o que origina um pico único no espectro de raios-X facilitando a identificação.

2.5.2 - Identificação Auxiliada por Laser

A identificação auxiliada por laser, que em inglês muitas vezes é chamada de Laser Introduced Break Down Spectroscopy -LIBS, consiste em identificar os plásticos através da incidência de um feixe de laser na superfície a ser identificada e analisando a resposta do material.

Este método identifica os diferentes polímeros através da análise da resposta de um impulso térmico realizado por um laser. Este processo utiliza um laser de CO₂ para incidir um pequeno ponto do feixe na amostra a identificar, com recurso à termografia de infravermelho pode-se registar várias propriedades do material, incluindo coeficiente de absorção, condutividade térmica, capacidade térmica e distribuição da temperatura da superfície [33], que podem ser analisadas para identificar o tipo de plástico. É uma análise rápida, mas tem como obstáculo a necessidade de o uso do laser para excitação devido ao investimento ser elevado.

2.5.3 - Identificação através de Marcadores

Este método de classificação implica marcar as diferentes resinas e/ou embalagens com marcadores facilmente detetáveis, por exemplo tinta invisível, durante a sua produção, para posteriormente ser prontamente detetável o tipo de resina [34]. Este sistema, permite a separação por tipo de resina, cor, aditivos na resina e conteúdo para que foi utilizada a embalagem [35]. Outra alternativa em desenvolvimento consiste num sistema de marcação molecular para identificar o tipo de resina [35], outra abordagem é a utilização de diferentes corantes fluorescentes ou uma combinação para cada polímero termoplástico [36].

No entanto, todos os possíveis sistemas de marcação necessitam da cooperação entre os fabricantes de resinas e os recicladores, o que envolve custos iniciais de implementação elevados visto que cada produtor e reciclador teria que implementar na sua linha.

2.6 – Espectroscopia de infravermelho Próximo – NIR

Chama-se de espectroscopia a qualquer técnica de análise que utiliza a interação da radiação eletromagnética com a matéria para obter informações físicas e químicas sobre o material. A escolha da técnica espectroscópica depende da amostra que se pretende analisar, da informação que se quer obter e da radiação eletromagnética utilizada. Quando se tratam de compostos químicos e/ou orgânicos, a espectroscopia de radiação no infravermelho é a mais adequada, pois existe uma ampla gama de compostos que apresenta bandas de absorção[37]. Grande parte dos equipamentos de triagem automática funcionam com base na técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR, Near InfraRed), visto que, é um dos métodos mais promissores para a classificação automatizada de plásticos pós-consumo.

2.6.1 – Introdução à Espectroscopia de infravermelho próximo - NIR

A espectroscopia de Infravermelho é um tipo de espectroscopia que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Esta técnica baseia-se no facto de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas de vibração, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados de níveis vibracionais. Estas frequências dependem de vários fatores, tais como a geometria molecular, a natureza da ligação e a massa dos átomos.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com precisamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula tem de sofrer uma variação no seu momento dipolar durante a vibração. Um espectro de infravermelho representa uma “impressão digital” de uma amostra com picos de

absorção que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que a constituem[38]. Como cada composto diferente é uma combinação única de átomos, não há dois compostos que produzam exatamente o mesmo espectro de IV. Portanto, a espectroscopia de IV pode permitir a identificação positiva (análise qualitativa) de cada diferente tipo de composto. Além disso, o tamanho dos picos no espectro é indicativo da quantidade de material presente (análise quantitativa). Conjugada com algoritmos de softwares, a espectroscopia de IV é uma excelente ferramenta de análise qualitativa e quantitativa[38]. No anexo 11 é abordado a Absorvância, Refletância e Transmitância.

A espectroscopia de infravermelho é um procedimento simples que fornece informações rápidas sobre a distribuição dos vários grupos funcionais e estruturais. A espectroscopia de infravermelho conduz a informação sobre as características funcionais de vários componentes. Por exemplo, pode auxiliar na identificação da presença de grupos N-H, O-H e C-H, bem como na identificação da natureza de vários grupos de carbono oxigênio (C=O)[39,40].

Na figura 2.11, observa-se os diferentes polímeros a emitir e absorver, em diferentes comprimentos de onda, criando a “impressão digital” que permite distingui-los.

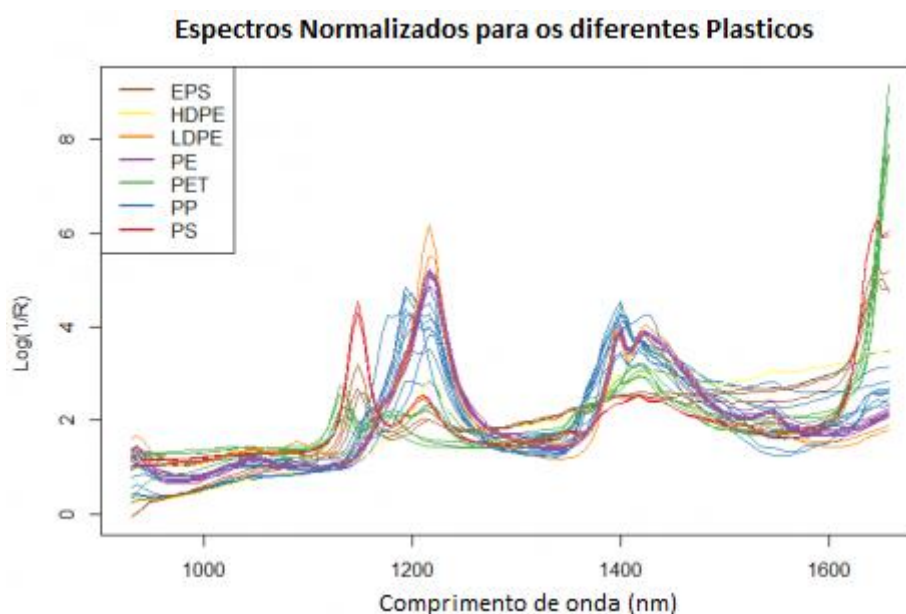


Figura 2.11 - Espectros Normalizados para os diferentes plásticos [41]

Também é possível deduzir parâmetros estruturais a partir dos dados espectroscópicos de infravermelho como a composição em parafinas e em nafténicos, o número de grupos metilo, o comprimento das cadeias[39,40].

No que diz respeito às vibrações elas podem ocorrer de seis modos distintos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformação/tesoura, balanço (rocking), sacudida (wagging) ou torção (twisting).

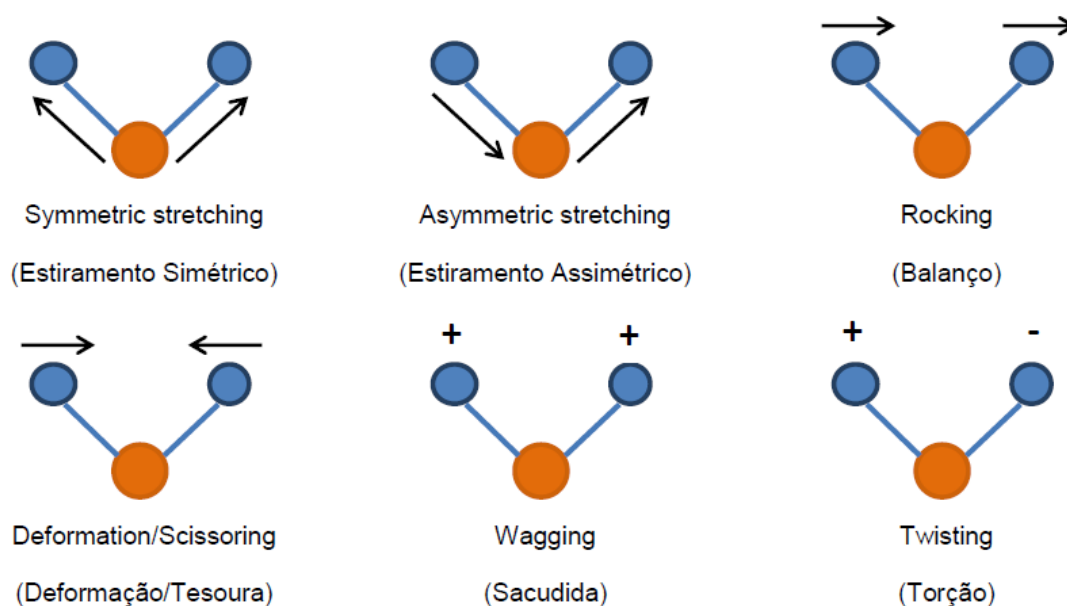


Figura 2.12 - Modos de vibração molecular

Muitos estudos foram realizados sobre as bandas de comprimento de onda características de cada grupo funcional no espectro de IV. Para a interpretação dos espectros é necessário cruzar informações de várias fontes sobre estes comprimentos de onda.

No anexo 7 encontram-se as bandas mais comuns de grupos característicos de compostos e o tipo de vibração.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) ganhou uma ampla aceitação devido a não necessitar de preparação das amostras e à velocidade de detecção torna a técnica especialmente atrativa para o desenvolvimento de sistemas capazes de serem implementados na indústria com elevada capacidade de processamento e em tempo real [42]. Os elevados custos dos equipamentos no mercado tornaram-se uma barreira à sua implementação em países em desenvolvimento, com menores possibilidades financeiras, então é necessário entender as bases e reduzir a complexidade dos sistemas [12,16]. Nesta dissertação pretende-se contribuir através da realização uma prova de conceito para a criação de um sistema económico e capaz de identificar os polímeros, recorrendo a espectroscopia de infravermelhos próximo.

A identificação e a qualificação de uma amostra, é realizada através da comparação do espectro da amostra com os espectros de referência dos diferentes polímeros ou de uma biblioteca espectral. Assim como a calibração e validação dos dados espectrais NIR medidos é realizada através de métodos estatísticos em relação aos espectros de referência, a espectroscopia NIR é um método analítico secundário [42]. Os espectros NIR registados contêm uma variedade de informação química e física da amostra e dos seus constituintes. No entanto, os espectros de absorção NIR são frequentemente complexos e normalmente possuem bandas de absorção NIR largamente sobrepostas que requerem procedimentos matemáticos especiais para análise e tratamento de dados [42]. Para a inspeção do material, as amostras são confirmadas usando algoritmos de reconhecimento de padrões. A espectroscopia NIR em conjunto com técnicas de regressão estatística fornece informações químicas quase em tempo real para controle de processos de produção [42]. Para garantir que a estratégia de análise mais apropriada seja implementada e que os métodos NIR sejam desenvolvidos, as características óticas da amostra, a sensibilidade e seletividade do detetor/sensor NIR devem ser consideradas [42].

Pontos chave, adaptado de [42]:

- Cada região do espectro representa uma transição de um grupo molecular ou atômico específico e, portanto, a técnica espectroscópica deve ser escolhida tendo em vista a gama alvo de transições energéticas a detetar
- Diferentes grupos funcionais irão absorver a radiação eletromagnética, se a luz corresponder aos comprimentos de onda responsáveis por fazer as moléculas alongar, dobrar e abanar. Ou seja, os diferentes grupos funcionais alongam, dobram e abanam a uma determinada frequência a que correspondem diferentes comprimentos de onda.
- Espectros de Infravermelhos são capazes de determinar se um certo grupo funcional está presente na molécula através das suas bandas de absorção
- Existem dois modos, reflexão e transmissão, onde a diferença reside no posicionamento relativo entre a fonte de excitação luminosa, a peça a identificar e o detetor.

2.6.2 – Região Espectral NIR

A região Near InfraRed (NIR), ou seja, do infravermelho próximo estende-se no espectro eletromagnético desde o final da região espectral visível, nos 700 nm ou 14285 cm^{-1} , até aos 2500 nm ou 4000 cm^{-1} onde se situa o início da região espectral do Infravermelho Medio (MIR). Esta zona é chamada de “impressão digital” (finger print) pois é característica de cada composto. Esta parte do espectro fornece imensa informação sobre as vibrações.

Como se pode verificar nas figuras 2.13, 2.14 e 2.15 as bandas de absorção mais pronunciadas que ocorrem na região NIR estão relacionadas com as vibrações moleculares fundamentais dos grupos funcionais C – H, N – H, O – H e S – H [42]. Assim, a maioria dos materiais podem ser analisados desde que sejam químicos e/ou bioquímicos exibem bandas de absorção únicas para cada vibração molecular na região espectral NIR [42].

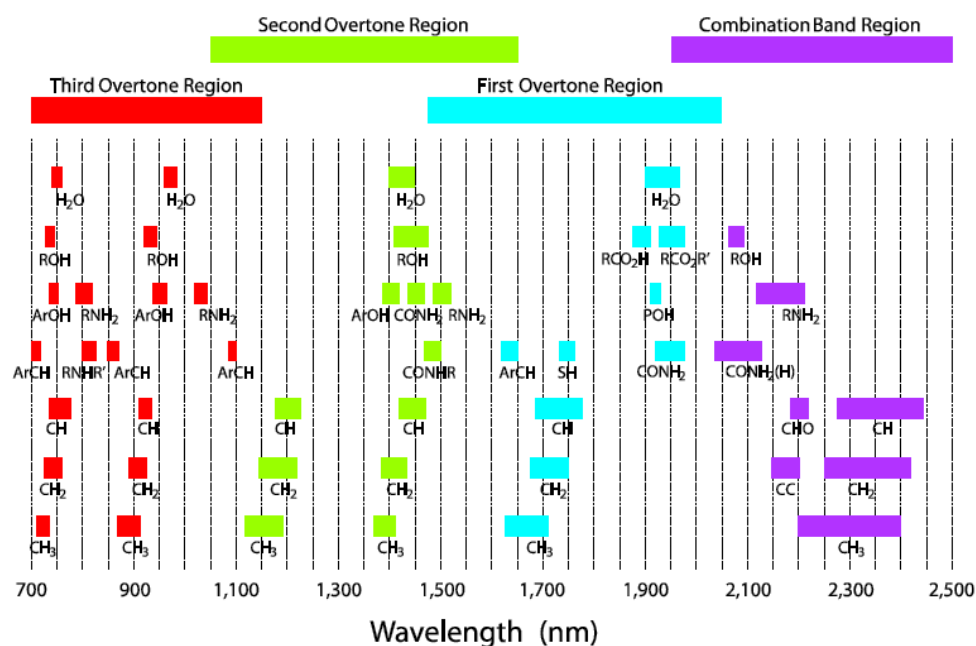


Figura 2.13 - Principais bandas e posições de pico para as absorções no infravermelho próximo [42]

As bandas de absorção NIR são tipicamente mais fracas, que na verdade, é uma vantagem analítica, uma vez que permite a análise direta de matrizes muito absorventes e/ou altamente dispersoras de luz, como lamas, suspensões, pastas e pós. Estas bandas são muito amplas (largura de banda de 50-100 nm) e muito sobrepostas. As bandas de absorção NIR que ocorrem em comprimentos de onda mais elevados são mais fortes, mais nítidas do que as que ocorrem em comprimentos de onda mais baixos, como se pode verificar na Figura 2.15 [42].

| Wavelength [nm] | Wavenumber [cm ⁻¹] | Assignment |
|-----------------|--------------------------------|--|
| 2500 | 4000 | combination S-H stretching |
| 2200–2460 | 4545–4065 | combination C-H stretching |
| 2000–2200 | 5000–4545 | combination N-H stretching; combination O-H stretching |
| 1620–1800 | 6173–5556 | first overtone C-H stretching |
| 1400–1600 | 7143–6250 | first overtone N-H stretching; first overtone O-H stretching |
| 1300–1420 | 7692–7042 | combination C-H stretching |
| 1100–1225 | 9091–8163 | second overtone C-H stretching |
| 1020–1060 | 9804–9434 | combination S=O stretching |
| 950–1100 | 10526–9091 | second overtone N-H stretching; second overtone O-H stretching |
| 850–950 | 11765–10526 | third overtone C-H stretching |
| 775–850 | 12903–11765 | third overtone N-H stretching |
| 600–700 | 16667–14286 | combination C-S stretching |
| 450–550 | 22222–18182 | combination S-S stretching |

Figura 2.14 - Comprimentos de onda e números de onda de algumas bandas espectrais de compostos no infravermelho próximo [42].

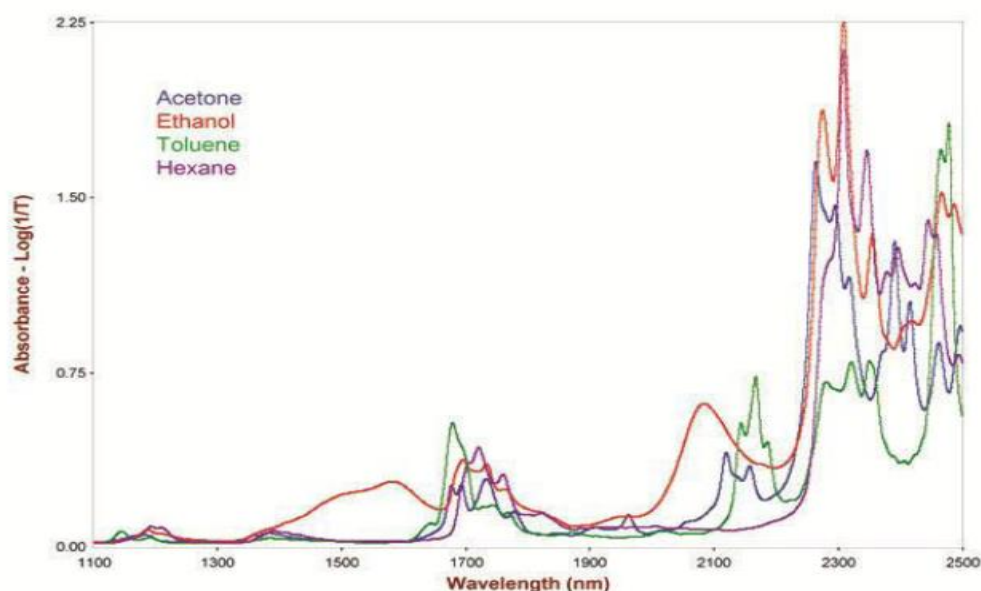


Figura 2.15 - Espectros de Absorvância ($\log(1/\text{Transmitância})$) NIR dos 1100-2500 nm de solventes tipicamente utilizados em química [42].

Os espectros NIR além de conter informações sobre a composição química do material também contêm informações físicas relacionadas à amostra [42]. Na figura 2.16 pode-se verificar as diferenças de tamanho de partículas no mesmo material produziram um offset em relação ao eixo dos x. Então verifica-se que quanto mais grosseiras forem as partículas, maior a penetração da luz e maior a sua absorção.

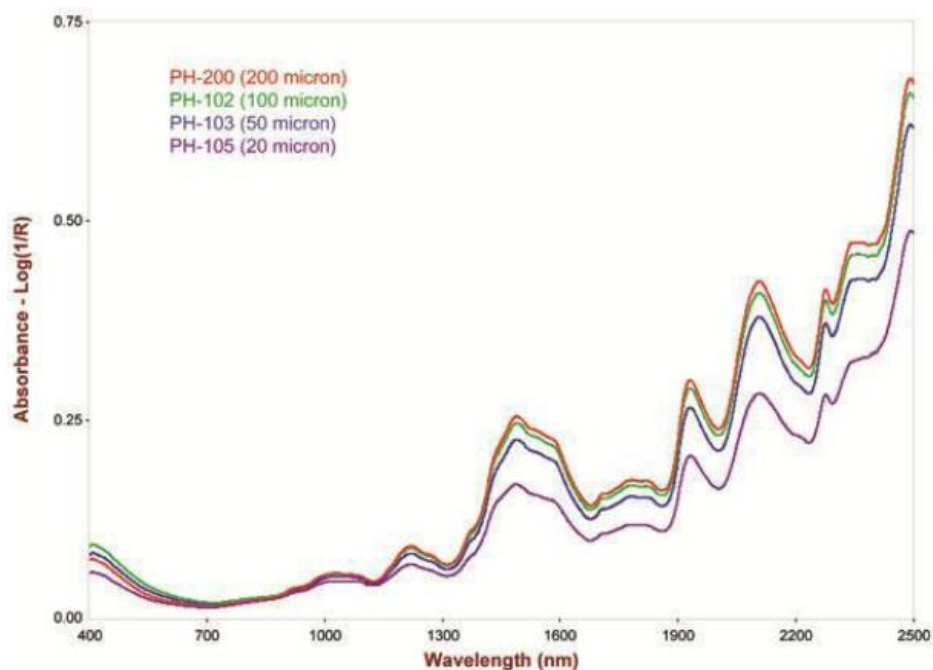


Figura 2.16 - Espectros de absorção de diferentes graus de celulose microcristalina que variam em tamanho de partícula [42].

Na figura 2.17 pode-se verificar que na região espectral NIR, a dispersão da luz e a absorção aumentam com o comprimento de onda, enquanto a sobreposição de bandas e a profundidade de penetração diminuem com o comprimento de onda. Estas propriedades são utilizadas para determinar o modo de medição e a região espectral ideal para realizar a análise NIR [42].

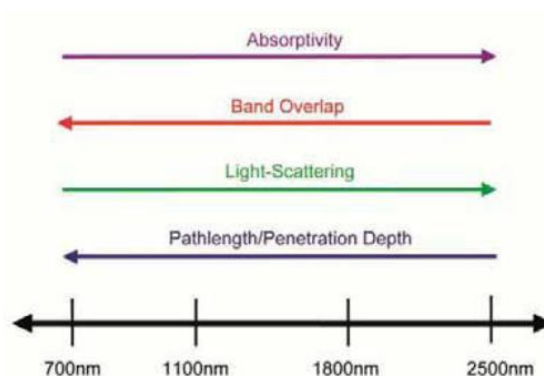


Figura 2.17 - Características químicas e físicas da região espectral do NIR que variam com o comprimento de onda [42]

2.6.3 – Métodos de Análise NIR

Os espectros NIR podem ser adquiridos em dois modos transmitância ou refletância. A diferença entre estes dois modos prende-se com a localização do detetor relativamente à fonte de excitação luminosa e à amostra a analisar. Se a fonte de luz e o detetor estiverem no mesmo plano em relação à amostra então estamos a medir a refletância, ou seja, a luz incide na amostra e captura-se no sensor a parte que é refletida pela amostra. Se a fonte e o detetor se encontrarem em planos opostos estamos a medir a transmitância, ou seja, a luz incide na amostra, é transmitida para o outro lado da amostra sendo depois capturada pelo detetor.

Basicamente incide-se uma fonte luminosa com uma gama que abranja a zona NIR e mede-se quais as gamas que foram absorvidas ou transmitidas pela amostra a fim de determinar qual a sua composição química. Normalmente, as medições de transmitância são realizadas em amostras translúcidas e as medições de absorvância são realizadas em materiais opacos ou dispersores de luz, tais como lamas, poeiras, pastas ou sólidos [42].

Em qualquer um dos modos, muitas vezes nos espectros NIR é difícil identificar características espectrais exclusivas relacionadas a componentes químicos individuais. Para melhorar as características espectrais e compensar os offsets em relação ao eixo, é prática comum na espectroscopia NIR aplicar um pré-tratamento matemático aos dados espectrais. Frequentemente utilizam a segunda derivada dos dados de absorbância em relação ao comprimento de onda. Nos dados da segunda derivada, os valores máximos de absorbância são convertidos em mínimos. A largura das bandas espectrais também é reduzida drasticamente, permitindo obter melhor resolução dos picos sobrepostos, garantindo melhor resolução e maior capacidade de identificação de diferentes concentrações de substâncias.

Análises Qualitativas

A análise qualitativa de NIR é realizada utilizando algoritmos de reconhecimento de padrões espectrais, ou seja, de máximos e mínimos. Estes algoritmos têm como objetivo responder à questão “Será que este material em análise é similar a algum material que tenha sido previamente analisado e classificado como interesse para triar?” Utilizando os algoritmos de correspondência estatística, é possível realizar uma avaliação qualitativa na zona NIR que verificará se o espectro de um material desconhecido é, ou não, semelhante a algum espectro de um material presente numa biblioteca de espectros e se corresponde a uma variação possível nessa família de materiais. Como se pode observar na figura 2.19, a análise qualitativa é realizada comparando o espectro NIR de um material desconhecido com a variância

espectral admissível para cada um dos materiais do mesmo lote ou tipo, contidos numa biblioteca [42].

A identificação do material, de que é alvo esta dissertação, é realizada comparando os espectros NIR da base de dados do material desconhecido com os espectros dos materiais de referência, neste caso apenas dos polímeros termoplásticos com interesse em separar.

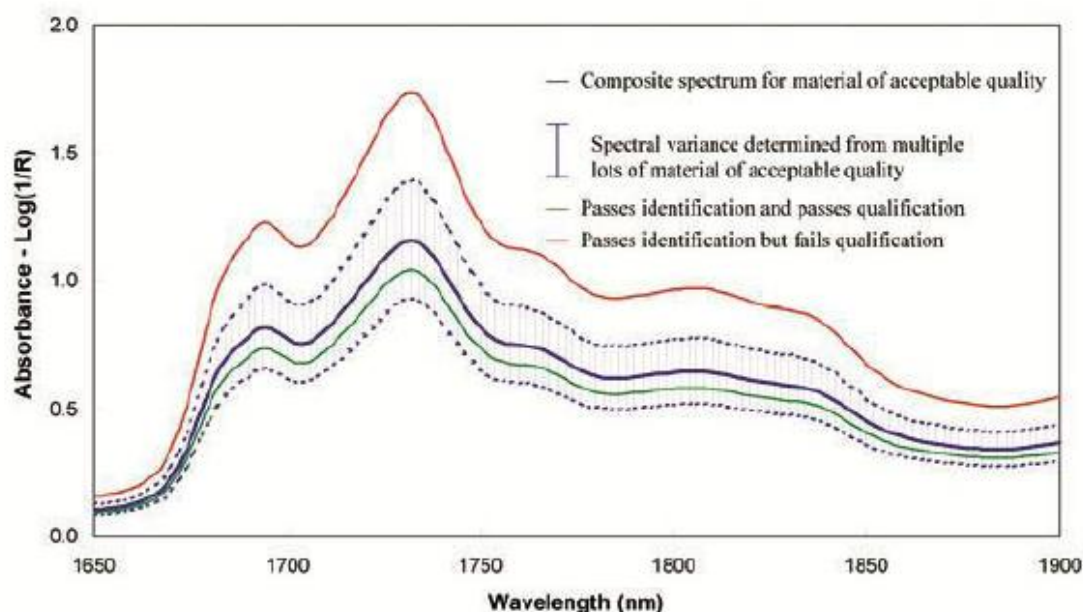


Figura 2.18 - Representação dos Espectros das duas abordagens, identificação e qualificação que são utilizadas para inspeção de matéria-prima [42]

Análise Quantitativa

A identificação apenas compara a «forma» espectral enquanto a análise qualitativa usa métodos estatísticos para comparar tanto a média espectral quanto a variância com do material desconhecido [42]. Embora as bandas de absorção NIR características do material possam normalmente ser identificadas, se fizer variar a concentração química das diferentes componentes do material as bandas de absorção também sofrem variação devido ao aumento ou diminuição de outros componentes e pode afetar as medições espectroscópicas [42]. Portanto, é necessário calibração e uma vasta biblioteca espectral. Como resultado disso, na espectroscopia quantitativa NIR, estes dados podem ser recolhidos através de amostras de calibração com concentrações máximas e mínimas permitidas dos seus constituintes de interesse para o seu desempenho [42].

2.6.5 – Teoria da Vibracional da Espectroscopia

A teoria vibracional utilizada na espectroscopia pode assumir diversos nomes, tais como espectroscopia vibracional de sobre tons ou espectroscopia vibracional anarmónica

Embora esteja além do âmbito desta dissertação fornecer uma visão geral dos fundamentos teóricos da espectroscopia vibracional torna-se imprescindível abordar alguns tópicos base que facilitam a compreensão do trabalho a seguir elaborado.

Interação da Luz com a Matéria

A espectroscopia utiliza radiação eletromagnética, luz, para analisar materiais através do estudo da transferência de energia entre a luz e a amostra para obter informações físicas e químicas sobre o material.

A energia de um único fóton, a partícula de luz, é definida como é apresentado na equação 2.1. Onde h é Constante de Planck em $[m^2 \cdot kg / s]$, ν é frequência da luz em $[s^{-1}]$, c é a contante da velocidade da Luz em $[m / s]$, λ é o Comprimento de Onda da Luz em $[m]$ e $\tilde{\nu}$ é o Numero de Onda da Luz em $[m^{-1}]$ [42]. Sendo que o número de onda é dado por, $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Geralmente os números de onda são apresentados em cm^{-1} e os comprimentos de onda em nm, então $\tilde{\nu}_{[cm^{-1}]} = \frac{10^7}{\lambda_{[nm]}}$.

$$E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} = h \times c \times \tilde{\nu} \quad \text{Equação 2.1}$$

Dado que a constante de Plank e a velocidade da luz são constantes, então a equação 2.1 mostra que quanto menor o comprimento de onda maior a energia do fóton.

O espectro eletromagnético é classificado em várias regiões. Cada região representa uma transição molecular ou atômica específica e, portanto, requer uma técnica espectroscópica apropriada tendo em vista o alvo das transições energéticas a detetar. A radiação UV cobre a região de 190–350 nm e a radiação visível (VIS) na região de 350–750 nm. Radiação referida como infravermelho próximo, utilizada neste trabalho, define o intervalo entre 750 e 2500 nm. Neste intervalo, as moléculas conseguem absorver luz infravermelha sem posterior reemissão, através da excitação de certas frequências vibracionais. Uma amostra, ao ser incidida com luz, absorve as frequências de luz policromáticas que correspondem às suas transições vibracionais moleculares [42].

Oscilador Harmônico

O Oscilador Harmônico por definição consiste num Modelo em mecânica clássica que descreve a vibração harmônica de uma molécula diatômica. O modelo descreve as vibrações de duas massas ligadas a uma mola. A Lei de Hooke, equação 2.2, define que para pequenos deslocamentos, uma mola sofre uma força de recuperação para a posição inicial que é proporcional ao seu deslocamento. Neste modelo, a mola representa a ligação química de uma molécula diatômica, onde F é a força da ligação e k a constante de força da ligação (constante da mola).

$$F = -k \times x \quad \text{Equação 2.2}$$

Estas vibrações moleculares que ocorrem na espectroscopia podem ser descritas através do modelo de física clássica do oscilador diatômico harmônico como o sistema de vibração mais simples. Duas massas vibrantes conectadas a uma mola com uma determinada força constante realizam alterações na distância internuclear dos átomos. Combinando a lei de Hooke com a lei de força de Newton, a frequência vibracional é apresentada na equação 2.3 onde ν é a Frequência da ligação química correspondente à banda de absorção, k é a constante da força de ligação e μ é a Massa reduzida dos átomos ligados [42].

$$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equação 2.3}$$

A frequência da vibração e, portanto, a energia (Eq. 2.1) são, entre outras, uma função da força de ligação. As frequências vibracionais são a “chave” que contém informações sobre a estrutura do composto a ser investigado. Esta é a base para a aplicação da espectroscopia vibracional [42].

De acordo com a lei de Hook, a Energia Potencial, V , do oscilador harmônico é uma função quadrática do deslocamento dos átomos de vibração. A função parabólica é simétrica em relação ao comprimento da ligação de equilíbrio r_e [42]. Onde V é Energia Potencial, r é a distância Intermolecular, r_e é distancia intermolecular no equilíbrio e x é o deslocamento de átomos de vibração.

$$V = \frac{1}{2} \times k \times (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} \times k \times x^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

Utilizando a equação de Schrödinger, esta demonstra que a energia vibracional para o oscilador harmônico não tem continuidade para os níveis de energia vibracional apenas para certos níveis discretos de energia (0,1,2,3,...) [42]. Onde V é o Número Quântico Vibracional, sendo que só pode ter valores inteiros 0, 1, 2, 3.

$$E_{vib} = h \cdot v \left(V + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equação 2.5}$$

A Equação 2.5 e a Equação 2.3 em conjunto, a energia vibracional passa a ser descrita pela equação 2.6.

$$E_{vib} = \left(V + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equação 2.6}$$

De acordo com a Equação 2.6 apenas transições entre níveis de energia adjacentes e equidistantes são permitidas no oscilador harmônico. A distribuição das moléculas entre os níveis vibratórios permitidos segue a distribuição de Boltzmann. Sendo que à temperatura ambiente, a maioria das moléculas reside no nível vibracional igual a zero [42].

Assim, a primeira transição permitida para o nível de energia igual a 1, também chamada de transição fundamental, domina o espectro. As outras transições permitidas derivam de níveis de excitação vibracionais e as suas respectivas bandas de absorção associadas são muito mais fracas. A pré-condição para a absorção de um fóton de luz é que a frequência desse fóton de luz seja igual à diferença de energia entre dois estados vibratórios da ligação. Mas isso não é tudo o que é necessário para a absorção de energia [42].

Absorção de energia de acordo com a Teoria da Ressonância

De acordo com a teoria da ressonância, um meio tem de ser encontrado para a transferência com sucesso da energia para a molécula (por exemplo, exercendo contato físico ou, no caso de materiais magnéticos, aplicando um campo magnético).

Para vibrações moleculares, esta transferência ocorre através da polaridade molecular, isto é, a interação da radiação infravermelha com uma molécula vibrante só ocorre quando a vibração é acompanhada por uma mudança do momento dipolar μ [42].

$$\frac{\delta \mu}{\delta x} \neq 0 \quad \text{Equação 2.7}$$

O grau deste momento dipolar muda dentro da transição vibracional e determina em grande parte a intensidade da absorção de luz. De acordo com a Eq.2.7, apenas moléculas

heteronucleares e diatômicas mostram transições vibracionais-espectrais entre os fótons da luz e as vibrações moleculares [42].

O átomo de hidrogênio é o átomo mais leve. Portanto, as ligações com hidrogênio exibem as maiores vibrações (C – H, N – H, O – H e S – H). A maioria das moléculas tem mais de dois átomos que podem realizar mais do que um tipo de vibração por ligação (alongamento, flexão). Além disso, nem todos os vínculos vibram independentemente uns dos outros; muitas vibrações reais são acopladas [42].

Oscilador Anarmónico

Anarmonicidade refere-se à vibração dos átomos e descreve o desvio em relação à oscilação harmônica. A curva de energia potencial do oscilador harmônico (Eq.2.3) é parabólica e apenas permite transições entre níveis de energia consecutivos que adicionalmente causam uma mudança no momento dipolar. De acordo com este modelo, energias infinitas podem ser armazenadas na molécula sem romper as ligações [42].

A experiência demonstra que todas as moléculas se dissociam, quando uma energia específica é aplicada e a ligação vibratória é alongada. Além disso, as forças fortes de repulsão são observadas quando os átomos são pressionados um para junto do outro. Devido a esta chamada anarmonicidade mecânica, que consiste na dissociação de ligação e repulsão de Coulomb, então o modelo clássico de bola e mola tem que ser modificado. Portanto, a Eq.2.3, que descreve a energia potencial como uma função quadrática do deslocamento é estendida pela adição de termos de ordem superior de deslocamento sendo que é necessário com $k_a \times k_b \ll k$ [42].

$$V = \frac{1}{2} \times k \times x^2 + \frac{1}{2} \times k_a \times x_a^2 + \frac{1}{2} \times k_b \times x_b^2 \quad \text{Equação 2.8}$$

Com as correções na Eq.2.7, a equação de Schrödinger fornece o seguinte termo para a energia vibracional da molécula, em que y é a constante de anarmonicidade.

$$E_{vib} = h \cdot \nu \left(V + \frac{1}{2} \right) - y \left(V + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Equação 2.9}$$

A anarmonicidade agora permite que as transições entre estados de energia não contíguos sejam $\Delta v = \pm 2, 3, \dots$. Além disso, os níveis de energia vibracional não são mais equidistantes e as diferenças de energia diminuem com o aumento do número quântico. Em

vez da forma parabólica, a curva de energia potencial é representada por uma função Morse assimétrica [42].

Implicações para NIR

A ocorrência e as propriedades espectrais das bandas de absorção NIR devem-se além da mudança de momento dipolar e à grande anarmonicidade mecânica dos átomos vibrantes. As implicações que tem para a espectroscopia de infravermelho são [42]:

- As Transições de *overtone*s que correspondem a números quânticos maiores que um e que aparecem como múltiplos da frequência vibracional fundamental. As Transições de *overtone*s aparecem entre 780 e 2000 nm. O Primeiro e maior *overtone* são muito menos prováveis do que a frequência vibracional fundamental. Essa é a razão pela qual as bandas são mais fracas.
- Modos de vibração de combinação que aparecem em moléculas poliatômicas, onde os múltiplos modos de vibração interagem. Estes são a soma de múltiplos de cada frequência de interação e as suas bandas de absorção emergem entre 1900 e 2500 nm.
- Os estados de energia de uma vibração não equidistante, Isso significa que as transições permitidas tornam-se menores em energia.

2.6.6 – Instrumentação NIR

Existem algumas tecnologias que podem ser utilizadas para obter a segmentação da região espectral NIR em comprimentos de onda discretos para fins qualitativos e quantitativos. São eles os Fotômetros com filtros discretos de comprimento de onda ou instrumentos baseados em sistemas de difração, interferômetros ou filtros ajustáveis, tais como os filtro Ótico-Acústico (AOTF) ou Interferômetro de Fabry-Pérot (FPI) que também fornecem cobertura total nesta zona espectral ou sistemas baseados na emissão de LED , onde cada LED fornece uma cobertura espectral sobre uma região espectral estreita (50–100 nm) [42].

As medidas de refletância sem contato são realizadas geralmente em tapetes transportadores, onde o processo está fixo e os objetos passam pelo transportador, onde a luz NIR faz a excitação e é transferida para a interface da amostra. Permitindo elevada capacidade de processamento [42].

No anexo 9 encontram-se descritos os setores industriais e as aplicações que mais utilizam os métodos NIR, tais como biotecnologia, química, petroquímica, farmacêutica, celulose e papel, educação, têxteis de polímeros e polímeros.

2.7 – Síntese do Capítulo

Apesar da investigação existente parece não haver ligação entre os desenvolvimentos científicos e a sua aplicação na prática devido a constrangimentos relacionados as capacidades de processamento e ao preço dos equipamentos que limitam a sua utilização a grandes recicladores em países desenvolvidos. O elevado custo deve-se aos preços dos materiais utilizados nos fotodetetores e filtros para selecionar os comprimentos de onda e também com o facto do conhecimento tecnológico residir apenas em poucas empresas, e estas manterem os equipamentos e desenvolvimentos em caixas seladas não permitindo engenharia inversa nos seus produtos.

Apesar das várias técnicas investigadas, vários artigos afirmam que a espectroscopia de infravermelho próximo é a mais promissora em aplicações industriais devido a sua rapidez, o único entrave a sua utilização em grande escala prende-se com o facto do elevado custo de instalação do equipamento. Estes equipamentos industriais utilizam camaras híper espectrais na Zona NIR e que são equipamentos alguns deles com 256 diferentes filtros / comprimentos de onda detetados, isto faz com que os equipamentos sejam extremamente caros. Sabemos também que para a obtenção da separação dos diferentes polímeros não são necessários reconhecer tantos pontos do espectro. Então, na presente dissertação visto se pretender realizar um protótipo económico com o objetivo de servir de prova de conceitos com o propósito de estudar os princípios por detrás desta tecnologia decidi realizar duas montagens mais económicas, a primeira reconhece 13 diferentes comprimentos de onda e a segunda tem um filtro variável dependente da tensão, onde posso obter muitos pontos sem custos adicionais. É necessário realizar mais estudos para determinar o sistema ideal e com o número de pontos ideal a fim de diferenciar os polímeros rapidamente e com baixos custos.

As técnicas de separação granulares apresentam algumas desvantagens relativamente às restantes, devido a ser efetuada dentro de um meio líquido sendo que o seu limitante é a capacidade dos tanques, visto que isto afeta a capacidade de processamento de resíduos por hora. Como envolve a utilização de água, esta água tem que ser recirculada e filtrada. Estes métodos exigem a secagem do material após a separação. Quando o processo utiliza reagentes químicos na água, como os depressores na flotação por espumas, esta tem que sofrer tratamento, visto que estes produtos são nocivos para o ambiente. Associando a isso o tratamento de águas e os custos elevados dos reagentes químicos esta técnica não se torna apelativa a nível industrial [16,43].

3 – MATERIAIS, METODOS E PROJETO DO PROTOTIPO LABORATORIAL

3.1 – Introdução

Neste capítulo define-se quais os objetivos funcionais a cumprir, para selecionar os componentes óticos, componentes eletrónicos e desenvolver diagramas elétricos e os suportes mecânicos que permitissem realizar os ensaios de identificação dos polímeros que servissem de prova de conceito com base no princípio da espectroscopia do infravermelho Próximo.

Para realizar a separação dos polímeros foi necessário a elaboração deste experimento laboratorial, então foram avaliados diversos componentes e circuitos eletrónicos, que irão ser abordados posteriormente. As etapas de desenvolvimento do protótipo laboratorial compreendem a avaliação e seleção de diferentes componentes necessários e circuitos elétricos. Em geral, os espectrómetros são constituídos por uma ou mais fontes de radiação eletromagnética no intervalo pretendido, seletores do comprimento de onda, um ou mais detetores da radiação, um circuito eletrónico de amplificação e condicionamento do sinal, uma placa de aquisição DAQ e o posterior processamento do sinal através de softwares.

As classificações dos instrumentos modernos que operam na região NIR podem ser realizadas em função da tecnologia empregada para a seleção do comprimento de onda, podendo ser classificadas como instrumentos baseados em filtros, LEDs, dispositivos dispersivos ou interferométricos.

A Figura 3.1 ilustra as possíveis classificações dos instrumentos de espectroscopia de infravermelho de acordo com suas características.

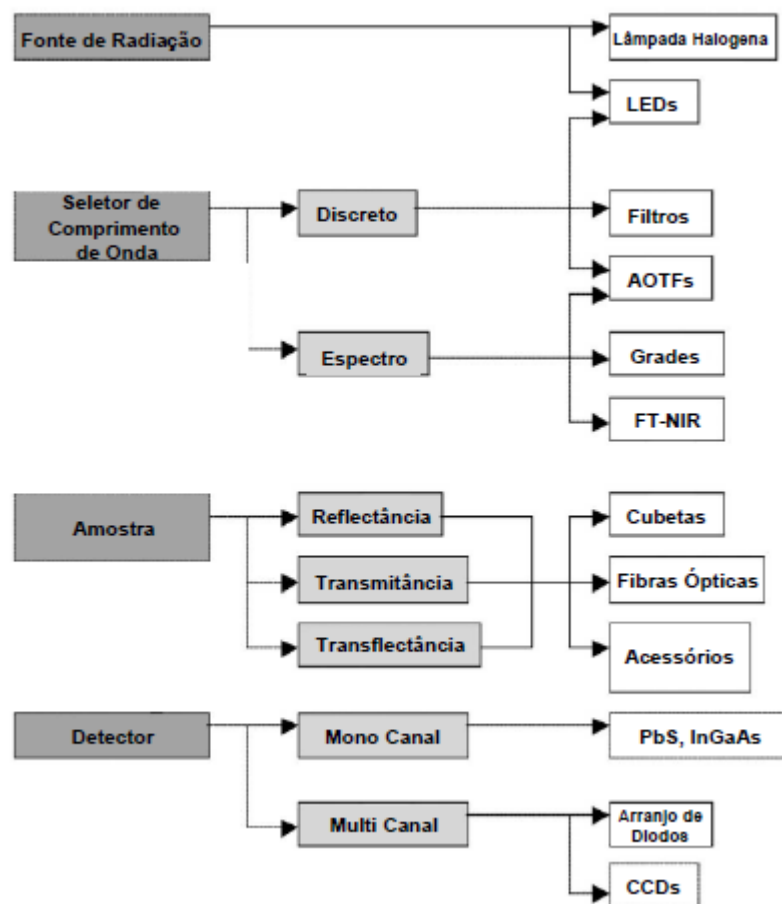


Figura 3.1 - Principais componentes empregados num espectrómetro NIR [94].

3.2– Requisitos Funcionais e Diferentes Abordagens

Os requisitos funcionais baseiam-se na capacidade de identificar os diferentes tipos de polímeros termoplásticos comerciais e capaz de realizar uma identificação rápida, e que com base neste trabalho possa ser desenvolvido um protótipo que consiga satisfazer uma elevada capacidade de processamento. Prendia-se também que as abordagens seguidas não fossem muito dispendiosas para esta tecnologia pudesse alcançar um mercado mais abrangente.

Atualmente devido à elevada quantidade de produtos lançados para o mercado tornou-se difícil selecionar os componentes adequados, existe uma ampla gama de técnicas de seleção de comprimento de onda, fotodíodos, camaras NIR, e também devido as restrições económicas da faculdade e ao objetivo proposto de realizar um protótipo económico. As abordagens escolhidas apresentam um custo versus resultados que foram considerados bastante apelativos.

Neste trabalho foram utilizadas duas abordagens baseadas no princípio de refletância e com diferentes seletores de comprimento de onda discretos. Na primeira abordagem baseada em LED utilizou-se a fonte luminosa como seletor dos diferentes comprimentos de onda, através da emissão de diferentes LED com diferentes comprimentos de onda e mediu-se a resposta espectral refletida na amostra através de um fotodíodo que abranja toda a zona espectral NIR. Na segunda abordagem, baseada num filtro discreto variável, utilizou um fotodíodo de última geração que possui incorporado um filtro de Fabry-Pérot variável e utiliza uma fonte luminosa abrangente na zona espectral NIR.

Abordagem 1 – Baseada em LED e Fotodíodo Abrangente

Pode-se verificar na figura 3.3 um esquema simplificado da metodologia da abordagem 1, composta pela fonte de radiação onde é feita a seleção do comprimento de onda, que incide na amostra e reflete para o detetor que possui um circuito elétrico de amplificação e condicionamento do sinal, segue para a placa de aquisição de dados DAQ. Em seguida é feito o processamento do sinal através de software.

A Luz é segmentada em comprimentos de onda diferentes através de LED que emitem em faixas estreitas em diferentes comprimentos de onda, um ligado de cada vez, sendo que quanto mais estreita a emissão espectral na zona infravermelha melhor é a resolução do perfil do polímero, capturar o espectro de reflexão através de fotodíodo com ampla gama de comprimento de onda e em Camara Escura para não haver contaminação da radiação ambiente exterior.

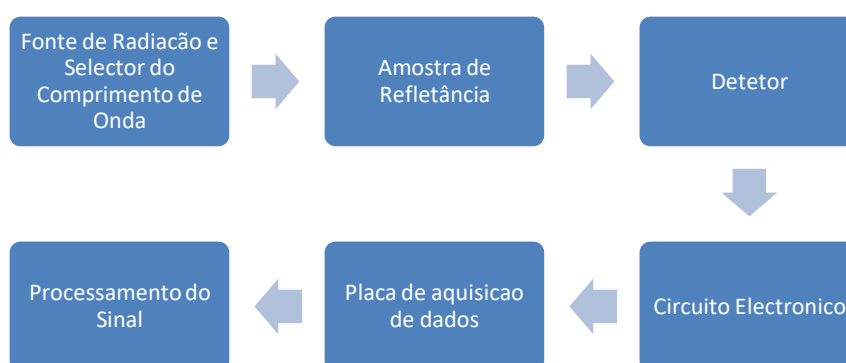


Figura 3.2 - Esquema da Abordagem 1

A primeira abordagem necessita de LED com estreita gama de comprimento de onda na emissão de radiação para assim poder obter pontos no espectro com maior rigor em relação ao seu posicionamento em relação ao comprimento de onda. Quanto mais estreita a gama de comprimento de onda maior seria a exatidão dos pontos fazendo assim um melhor seletor do

comprimento de onda. Em relação ao fotodíodo desta abordagem necessitava que fosse abrangente para ter maior intervalo de comprimento de onda que os LED e sensível para obter melhor resolução aproveitando assim toda a informação desta zona NIR.

Abordagem 2 –Fotodíodo com um filtro discreto variável e Radiação policromática

Na figura 3.4, pode-se verificar um esquema simplificado da abordagem 2, composta pela fonte de radiação abrangente, que incide na amostra e reflete para o detetor que possui um seletor de comprimento de onda só deixando passar a radiação do comprimento de onda que o filtro variável deixar, possui um circuito elétrico de amplificação e condicionamento do sinal, segue para a placa de aquisição de dados DAQ. Em seguida é realizado o processamento do sinal através de software.

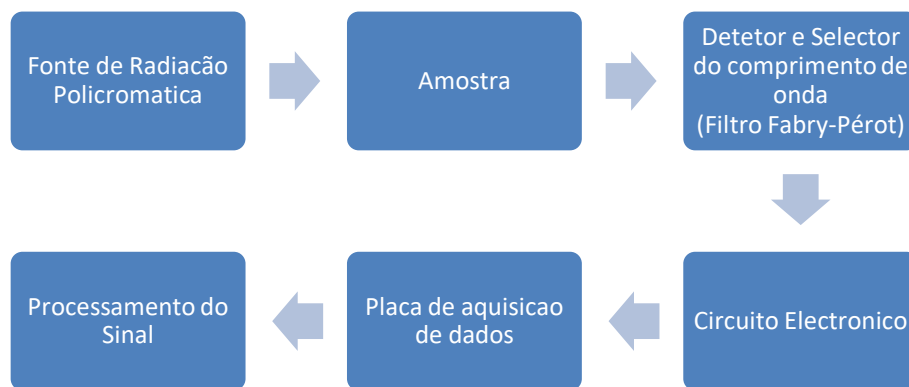


Figura 3.3 - Esquema da Abordagem 2

A fonte de radiação é policromática a emitir em todo o espectro, onde a filtragem de comprimento de onda é feita por um Interferómetro de Fabry-Pérot, onde através da variação de input de tensão é possível variar o comprimento de onda que deixa passar para o fotodíodo, onde estes capturam o espectro de reflexão

Na segunda abordagem pretendia-se que continuasse pouco dispendiosa e que fosse independente da radiação ambiente exterior ao contrário da abordagem 1. Então, a solução passa por realizar a filtragem através de um filtro variável capaz de seleccionar o comprimento de onda acoplado a um fotodíodo, abordado no subcapítulo 3.6.

3.3 – Seleção das Fontes de Radiação

A escolha das diferentes fontes de radiação deve-se ao facto de ter duas abordagens diferentes. Na abordagem 1 são utilizados LED com estreita faixa de emissão de comprimento de onda e na Abordagem 2 é utilizada uma luz policromática, ambas as fontes foram seleccionadas na zona de comprimento de onda NIR.

3.3.1 – Seleção dos LED

Pretendia-se que os LED servissem de seletor de comprimento de onda. Para isso então tem que ter picos de emissão de comprimentos de onda diferentes, o maior número e emitem numa variedade de comprimentos de onda. A abordagem 1 baseada em LED, utiliza 13 diferentes LED que emitem em diferentes intervalos de comprimento de onda para realizar a seleção do comprimento de onda através da emissão localizada de cada led e ao mesmo tempo servir de excitação de radiação eletromagnética. Para a esta aplicação pretendia-se que os LED tivessem um pico de emissão de comprimento de onda bem definido e com um intervalo de comprimento de onda desta emissão fosse pequeno de modo a fazer a seleção do comprimento de onda. Sabendo a forma e localização espectral da emissão de cada LED ao realizar dois ensaios, um de cada vez com e sem a presença da amostra, fazendo a diferença entre os dois sinais obtidos no fotodíodo consegue-se calcular o valor da absorvância da amostra naquele comprimento de onda de emissão do LED.

Para satisfazer estes requisitos foram seleccionados 13 LED do Fabricante LED Microsensor NT. Os modelos seleccionados encontram-se na tabela 3.1 assim como o seu pico de emissão máximo e mínimo. Estes LED foram seleccionados por possuírem um intervalo no pico de emissão pequeno. Como se pode ver na figura 3.5 pretendia-se que os LED tivessem picos em comprimentos de onda distintos sendo que a sobreposição dos mesmos pode servir para confirmação de resultados.

Tabela 3.1 - Modelo dos LED e respetivos máximo e mínimos de emissão assim como a tensão de alimentação.

| Modelo do LED | Pico de Emissão [nm] | | Voltagem [V] | |
|---------------|----------------------|------|--------------|-----|
| | Min | Max | Min | Max |
| Lms10LED | 1030 | 1070 | 1.1 | 1.4 |
| Lms13LED | 1250 | 1330 | 0.9 | 1.2 |
| Lms14LED | 1400 | 1490 | 0.8 | 1.1 |
| Lms15LED | 1500 | 1590 | 0.8 | 1.1 |

| | | | | |
|----------|------|------|-----|-----|
| Lms16LED | 1600 | 1690 | 0.7 | 1.1 |
| Lms17LED | 1700 | 1760 | 0.7 | 1.1 |
| Lms18LED | 1800 | 1890 | 0.5 | 2.5 |
| Lms19LED | 1900 | 1990 | 0.5 | 2.5 |
| Lms20LED | 2000 | 2090 | 0.5 | 2.5 |
| Lms21LED | 2100 | 2190 | 0.5 | 2.5 |
| Lms22LED | 2200 | 2290 | 0.5 | 2.5 |
| Lms23LED | 2300 | 2390 | 0.5 | 2.5 |
| Lms27LED | 2700 | 2790 | 0.2 | 1 |

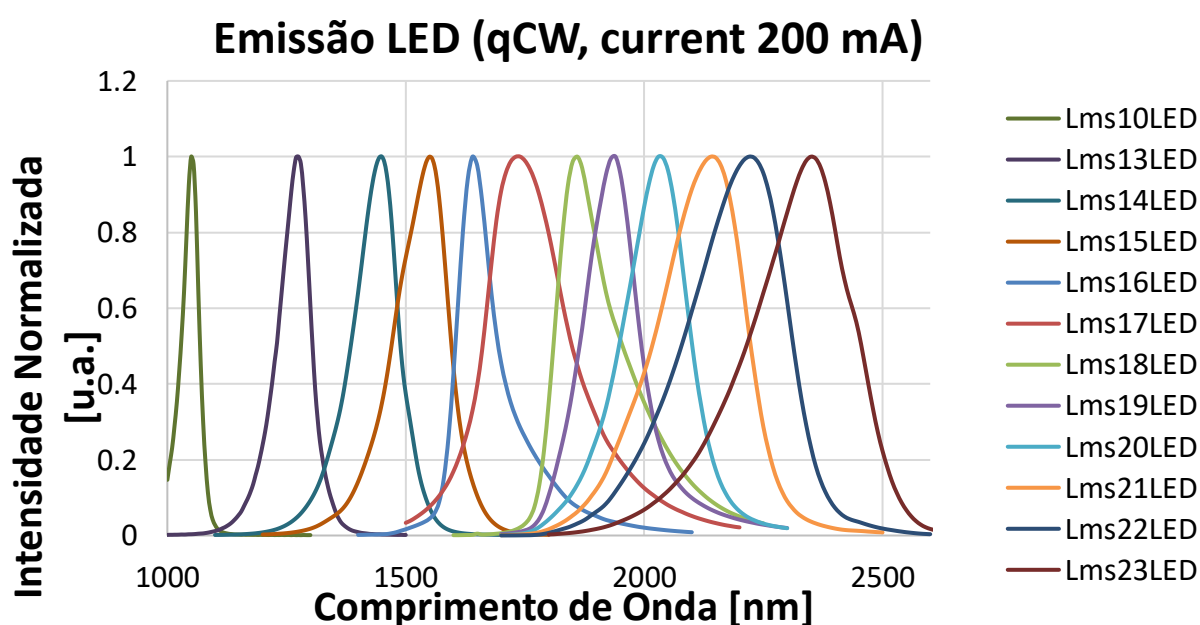


Figura 3.4 - Gráfico dos diferentes picos de comprimento de onda dos LED [44]

3.3.2 – Luz Policromática

Na abordagem 2, utilizou-se uma fonte de radiação policromática que abrangesse a zona espectral NIR. As lâmpadas de Tungstênio-halogênio produzem um espectro contínuo de luz, do ultravioleta próximo ao infravermelho Próximo. Isso torna as lâmpadas de halogênio uma opção para uma fonte de luz com um espectro de radiação abrangente e policromático [45]. A fonte de radiação mais empregue nos espectrómetros é a lâmpada de filamento de tungstênio devido a esta emitir radiação na região entre 500 a 2500 nm, além de serem bastante económicas.

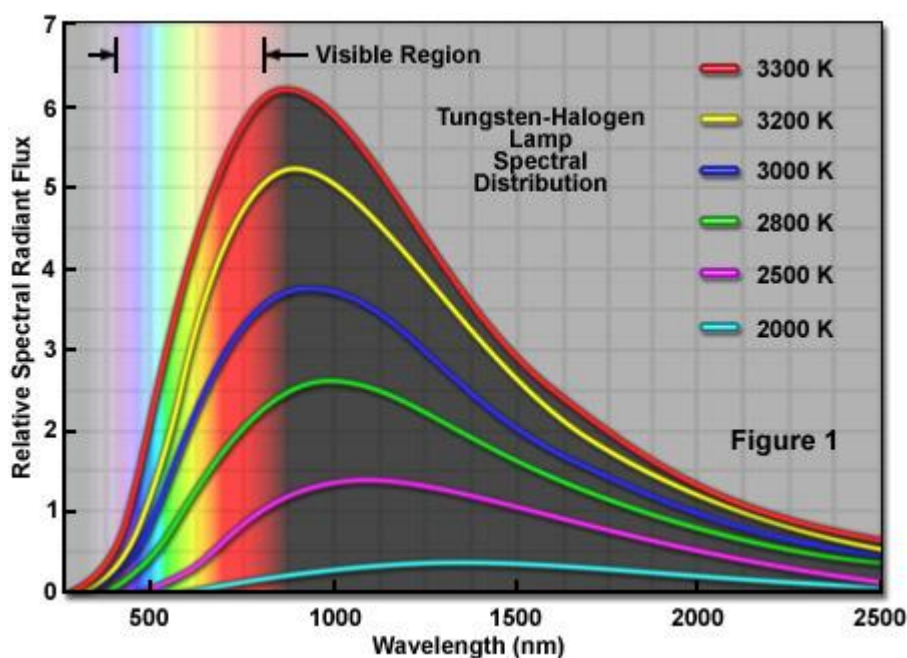


Figura 3.5 - Espectro de várias lâmpadas de Tungstênio-Halogénio com diferentes cores[45]

Como se pode ver na figura 3.6, as lâmpadas de cor vermelha têm maior fluxo radiante na zona NIR. Para a abordagem 2, como fonte de radiação foram empregues duas lâmpadas diferentes com o propósito de verificar qual das duas apresentava maior estabilidade na emissão o que resulta em maior repetibilidade nos resultados.

Tabela 3.2 - Tipos de Lâmpada, cor, potência, fabricante e modelo

| Tipo de Lâmpada | Cor da Luz | Potência [W] | Fabricante | Modelo |
|----------------------|------------|--------------|------------|----------|
| Tungstênio-Halogénio | 3000K | 400 | Orbitec | 134160 |
| Infravermelha | 3300 K | 500 | RS Pro | 796-0081 |

3.4 – Seleção do Tipo de Medição da Amostra

Nesta dissertação realizaram-se dois ensaios para cada material, fazendo variar os comprimentos de onda. Primeiro realizou-se o teste em vazio, ou seja, sem o material alvo de análise percorrendo os diferentes comprimentos de onda com o propósito de obter a intensidade em vazio, I_0 , através da captura da intensidade luminosa no fotodíodo. Depois, para os mesmos comprimentos de onda do teste anterior, realizou-se o segundo teste com o material alvo de análise para obter a intensidade luminosa I , obtendo assim a Absorvância do material nos diferentes comprimentos de onda. Quantos mais comprimentos de onda forem testados melhor é a definição do espectro obtido, o que me permite diferenciar os polímeros alvo do ensaio.

A tabela seguinte mostra a forma básica da tabela a preencher para obter os pontos do espectro que necessito para fazer a diferenciação dos mesmos, sendo que para este efeito foram realizados softwares que serão abordados no próximo capítulo.

Tabela 3.3 - Forma da tabela utilizada nos ensaios práticos

| Comprimentos de Onda [nm] | $I_0[V]$ | $I[V]$ | Absorvância | Refletância |
|------------------------------|----------|--------|---|---|
| 1000 | | | $\log_{10} \left(\frac{I_{01000}}{I_{1000}} \right)$ | $\left(\frac{I_{1000}}{I_{01000}} \right)$ |
| 1100 | | | $\log_{10} \left(\frac{I_{01100}}{I_{1100}} \right)$ | $\left(\frac{I_{1100}}{I_{01100}} \right)$ |

3.5 – Seleção dos Detetores – Fotodíodos

Os Fotodíodos possuem uma área sensível, que quando é atingida, os fótons são absorvidos pelo fotodíodo e então é gerado um fluxo de corrente, proporcional À potencia da radiação incidente. O tempo de resposta de um fotodíodo tende a diminuir quando a área de deteção aumenta. Os fotodíodos apresentam algum ruído, isto é, uma pequena corrente é também produzida quando nenhuma luz está presente. Os fotodíodos tem tempo de resposta menor do que outros fotodetetores, daí serem bastante utilizados. No anexo 1 encontram-se descritos os princípios de funcionamento, modos e materiais utilizados nos fotodíodos.

Os parâmetros críticos de desempenho de um fotodíodo incluem, o tempo de resposta e a relação entre a fotocorrente gerada e a potência da luz incidente, normalmente expresso em A / W quando usado no modo fotocondutor. A responsividade também pode ser expressa como uma eficiência quântica, ou a razão entre o número de portadores fotogerados e os fotoincidentes e, portanto, uma quantidade sem unidade. Nesta dissertação apesar de se ter em conta todos estes parâmetros a escolha deveu-se em grande parte à velocidade de resposta e à zona espectral abrangida pelo fotodíodo.

Nesta dissertação foram avaliados os comportamentos de resposta de dois diferentes tipos de detetores empregues na construção do fotómetro. Para a abordagem 1 foram avaliados os fotodíodos de InGaAs da Hamamatsu, modelo G12180-010A e G12183-010K, sendo que desempenhavam a mesma função. Para a abordagem 2, foram avaliados os fotodíodos InGaAs do fabricante Hamamatsu com filtro variável de Fabry-Perot Modelo C13272-02 e C14272, que se completavam sendo que a sua sobreposição pode ser vantajosa para confirmação de resultados.

Tabela 3.4 - Fotodíodos utilizados nas abordagens e os seus comprimentos de onda

| Abordagem | Modelo do Fotodíodo | Comprimento de onda abrangido [nm] | |
|---------------------|---------------------|------------------------------------|------|
| | | Min | Max |
| 1ª - Abrangentes | G12180-010A | 900 | 1700 |
| | G12183-010K | 900 | 2600 |
| 2ª - Com filtro FPI | C13272-02 | 1550 | 1850 |
| | C14272 | 1350 | 1650 |

3.5.1 – Abordagem 1

Para a abordagem 1, foram testados dois fotodíodos de InGaAs de larga banda de comprimentos de onda, sendo que um deles abrangia uma zona espectral maior. O primeiro era do modelo G12180-010A a abranger o intervalo espectral de 900nm a 1700nm e o outro modelo G12183-010K a abranger de 900nm a 2600nm. Ambos do fabricante Hamamatsu.

3.5.2 – Abordagem 2

Para a segunda abordagem, foram empregues dois fotodíodos com filtros de interferência variáveis de Fabry-Pérot acoplados da Hamamatsu, um de modelo C14272 na região espectral entre os 1350nm e os 1650 nm e outro era o modelo C13272-02 na região entre os 1550 nm e os 1850 nm, ambos com possibilidade de variações na ordem de ± 10 nm, sendo que a sua sobreposição de comprimentos de onda torna-se vantajosa para a verificação dos resultados.

Este dispositivo abriga um filtro de interferência sintonizável baseado no princípio do Interferômetro de Fabry-Pérot que varia o seu comprimento de onda de transmissão dependendo da tensão aplicada. A faixa de resposta espectral abrange a região do infravermelho. Este dispositivo é adequado para a utilização em dispositivos compactos para identificação de materiais poliméricos e soluções aquosas, deteção de gás ou humidade e outras aplicações semelhantes.

Este produto possui uma estrutura simples na qual um filtro sintonizável e um fotodíodo estão dispostos no mesmo eixo que a direção da luz incidente, como se pode ver na figura 3.9. Embora este produto seja um sensor espectral, ele usa um único fotodíodo e não requer um arranjo de fotodíodos multicanal que seja dispendioso.

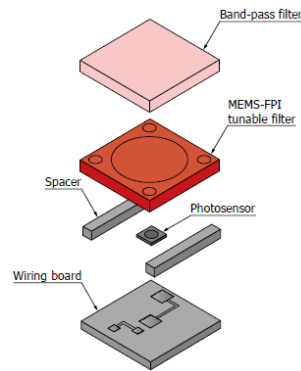


Figura 3.6 - Estrutura interna do Dispositivo MEMS-FPI

Como se pode ver na figura 3.10, o filtro sintonizável MEMS-FPI tem um espelho superior e um espelho inferior que são colocados opostos um ao outro com um intervalo de ar entre eles.

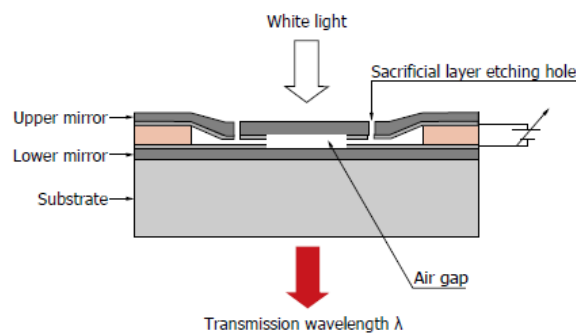


Figura 3.7 - Vista transversal do filtro sintonizável MEMS-FPI

Quando uma voltagem é aplicada através dos espelhos, uma força eletrostática é produzida para ajustar a distância do intervalo de ar. Se o espaço de ar for $m\lambda / 2$ (m : sendo número inteiro), ele funcionará como um filtro que permite a passagem de um grande comprimento de onda λ . Aumentando a tensão de controlo do filtro diminui o espaço de ar devido a uma força eletrostática, fazendo com que o pico de comprimento de onda de transmissão mude para o lado de comprimento de onda mais curto. O silício é usado como substrato que serve como um filtro transmissor de infravermelho. Os espelhos são projetados como revestimentos dielétricos de multicamadas de SiO_2 , SiN ou Poly-Si , que são materiais semicondutores típicos [46].

Os filtros selecionados estavam incluídos com o fotodíodo num elemento só. São do fabricante Hamamatsu Photonics, sendo que o modelo e respetivos comprimento de onda máximo e mínimo assim como a voltagem de controlo do filtro estão descritos na tabela seguinte.

Tabela 3.5 - Modelos, Comprimentos de Onda e Voltagens do Filtro

| Modelo | Comprimento de Onda [nm] | | Voltagem do Filtro [V] | |
|-----------|--------------------------|------|------------------------|------------------|
| | Min | Max | λ_{\min} | λ_{\max} |
| C14272 | 1350 | 1650 | 27 | 17 |
| C13272-02 | 1550 | 1850 | 37 | 27 |

Onde λ é o comprimento de onda

Através da variação do comprimento de onda de filtragem consegue-se obter uma amostragem de pontos que me permite traçar o espectro do material, distinguindo assim os diferentes materiais. Para realizar esta variação do comprimento de onda recorro a variação da voltagem de controlo do filtro. a

Existem outros tipos de filtragem e seletores de comprimento de onda, os mais utilizados encontram se resumidamente explicados no anexo 10.

3.7 – Fontes de Alimentação

O Protótipo Laboratorial utilizou diferentes fontes de alimentação para alimentar os seus diferentes circuitos elétricos.

A fonte empregue para alimentação dos LED e no circuito de amplificação dos fotodíodos foi a ISO-TECH Modelo IPS 3303, sendo que esta possui dois canais reguláveis de 0 a 30V a 3A no máximo e um canal fixo a 5V e 3A. O canal para a alimentação da amplificação do fotodíodo foi colocado com a saída a +5V e -5V a 1A. A fonte de alimentação empregue para os LED foi fixada a 1 V a 0,2A. Esta fonte também foi utilizada para alimentar o circuito de registo da temperatura.

A fonte para fazer a variação de tensão necessária para o filtro variável foi uma KEITHLEY modelo 2450 SourceMeter SMU, sendo que através de um software criado nesta dissertação conseguiu-se regular a tensão nos intervalos pretendidos. Esta fonte estava ligada ao controlo do filtro para regular os diferentes comprimentos de onda, com um intervalo de voltagem de 20mV até 200V. E uma corrente de 10nA até 1 A. A fonte apresenta um ruído máximo de 2 mV pico a pico.

3.8 – Placa de Aquisição do Sinal – DAQ

O sinal gerado no fotodíodo, e que depois passa pelo circuito de amplificação, é adquirido pela placa de aquisição DAQ, do fabricante National Instruments (NI), modelo USB-6251. Esta

placa tem 16 entradas analógicas e 24 entradas digitais (on/off), com a Taxa máxima de amostragem num canal único de 1,25 MS / s e em multicanal de 1,00 MS / s com a resolução de tempo de 50 ns e com a precisão de 50 ppm da taxa de amostragem. Esta placa é compatível com o software do LabVIEW onde foi elaborado o programa de aquisição do sinal e controle dos LED.

3.9 – Projeto dos Circuitos Eletrônicos e Seleção dos seus componentes

Os circuitos eletrônicos desenvolvidos no âmbito desta dissertação destinam-se a cumprir dois objetivos principais: converter a corrente em tensão e amplificar o sinal gerado no fotodíodo. Devido aos fotodíodos variarem as suas características em função da temperatura fez-se ainda um registo da mesma.

De seguida são descritos os pontos essenciais teóricos de cada sinal e descritos os circuitos utilizados para a sua aquisição, sendo estes apresentados pela seguinte ordem:

1. Circuito de Aquisição e Amplificação para sinais de baixo valor de corrente
2. Circuito de Alimentação e Comutação dos LED
3. Circuito de Aquisição de Temperatura

3.9.1– Circuito de Aquisição e Amplificação para sinais de baixo valor de corrente

Os circuitos eletrônicos desenvolvidos no âmbito da aquisição do sinal do fotodíodo destinam-se a cumprir dois objetivos principais: Amplificar a corrente gerada nos fotodíodos que normalmente são de muito baixo valor e converter a saída dos fotodíodos de corrente para tensão para poder ser adquirido na placa de aquisição de dados. Pretende-se também que estes tenham precisão e sejam de baixo ruído. Também optei por resistências e condensadores com uma tolerância pequena para evitar erros de ganho.

Os sinais gerados nos fotodíodos que têm interesse neste trabalho são de muito baixa corrente, da ordem dos poucos miliamperes e poderão apresentar algum ruído gerado durante a aquisição. Então pretendia-se que este circuito convertesse a corrente em tensão devido a placa de aquisição apenas adquirir tensões e que servisse também de amplificador do sinal. Para isso utilizei um circuito com um amplificador de transimpedância com montagem inversora modelando assim o sinal e com o ganho definido pela resistência que tem em paralelo.

Na Abordagem 1, o circuito eletrônico empregado para o condicionamento do sinal do fotodíodo está esquematizado na Figura 3.8. Associado ao fotodíodo de InGaAs foi construído

um conversor corrente-voltagem, chamado de Amplificador de Transimpedância, que opera também como primeiro estágio de amplificação. Sendo que esta abordagem opera no modo diferencial.

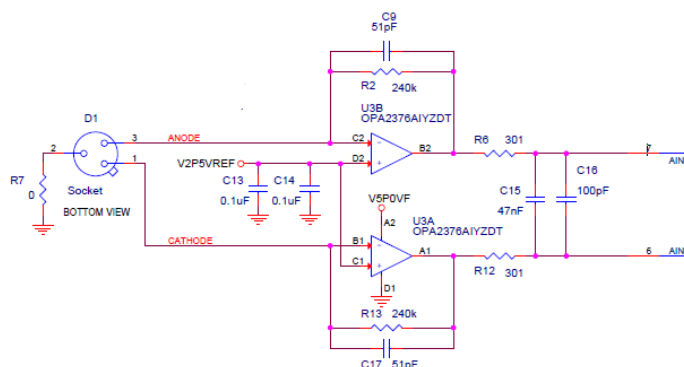


Figura 3.8 - Esquema elétrico da abordagem 1 com um estágio de amplificação

Na Abordagem 2, o circuito eletrônico empregado para o condicionamento do sinal do fotodiodo está esquematizado na Figura 3.9, onde se pode observar que também utiliza um amplificador de Transimpedância, mas neste caso encontra-se no modo absoluto. Observa-se que o esquema possui 4 estágios. O primeiro de amplificação, seguido de dois estágios para o filtro passa baixo de Butterworth de terceira ordem e por fim um adaptador de impedâncias.

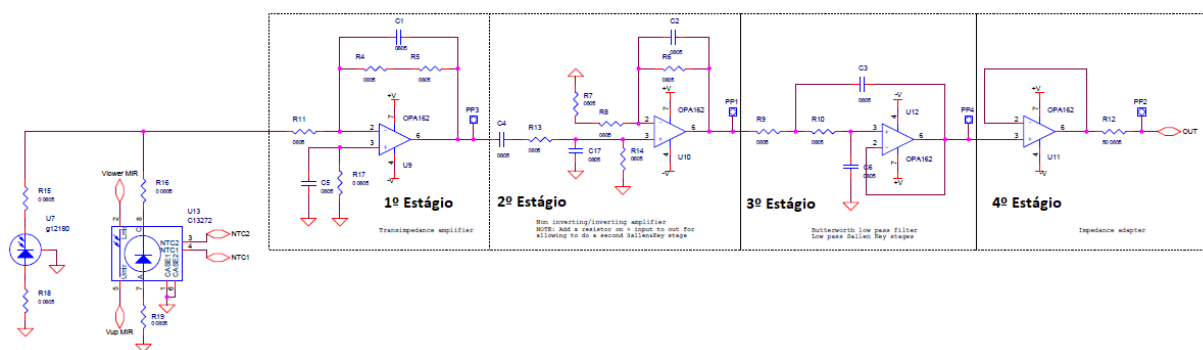


Figura 3.9 - Esquema elétrico da abordagem 2 com 1 estágios de amplificação e 2 de filtragem

Amplificadores de Transimpedância para a detecção de sinais óticos

O estudo e utilização do amplificador de transimpedância deveu-se ao facto de necessitar de converter a corrente gerada no fotodiodo em tensão, visto a placa de aquisição apenas adquirir tensões, e ainda precisar amplificar o seu sinal visto que a corrente no fotodiodo é muito reduzido. Os sensores que convertem os fótons em corrente são utilizados devido a possuírem uma resposta que é mais linear e sensível do que aqueles que convertem em tensão. Então foram seleccionados fotodiodos que convertem a radiação luminosa em corrente e não em tensão que seria logo medido diretamente na placa de aquisição.

Na eletrônica, um amplificador de transimpedância (TIA) é um conversor de corrente para tensão, quase exclusivamente implementado com um ou mais amplificadores operacionais. Também é possível construir um amplificador de transimpedância com componentes discretos usando um transistor de efeito de campo, FET, este é utilizado nos casos onde não pode existir o ruído. Essas tecnologias foram predominantes no projeto de amplificadores devido à sua alta velocidade e baixo ruído. Existem várias configurações diferentes de amplificadores de transimpedância, cada um adequado para uma aplicação particular. O único fator que todos eles têm em comum é o requisito de converter a corrente de baixo nível de um sensor numa voltagem com ganho no seu percurso.

Nesta dissertação utilizou-se o amplificador de transimpedância como um amplificador e conversor da corrente gerada pelo fotodiodo, para que possam ser adquiridos os sinais pela placa as tensões e efetuar o registo dos dados. Este desempenha um papel crucial na determinação do desempenho do recetor de radiação, nomeadamente, o ganho, a largura de banda, o ruído, e o consumo. O ganho, a largura de banda, bem como os desvios de corrente e tensão, mudam com diferentes tipos de sensores, exigindo diferentes configurações de amplificadores de transimpedância.

Na sua forma mais simples, um amplificador de transimpedância consiste num amplificador operacional, realimentado negativamente por uma resistência de grande valor, R_f , como pode ser visto na figura 3.10.

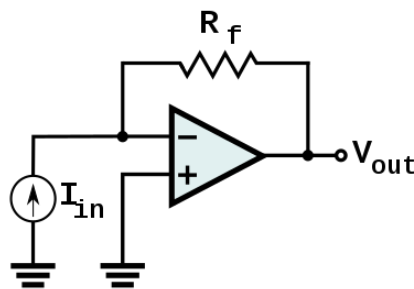


Figura 3.10 - Esquema simplificado do Amplificador de Transimpedância [47]

Sabendo que a Tensão de saída V_{out} , que é a tensão recolhida pela placa de aquisição é igual a :

$$V_{out} = -R_f \times I_{in}$$

Onde I_{in} é a corrente gerada no fotodiodo. Então, denotamos que o ganho do amplificador é definido pela resistência R_f , sendo que quanto maior for a resistência maior o seu ganho. E como o amplificador está em uma configuração de inversão, tem um valor de R_f .

É usual ver estes amplificadores apresentarem um condensador, como ilustrada na figura 3.11. O condensador em paralelo com a resistência aumenta a estabilidade e remove parte do ruído o que contribui para um sinal de tensão na saída tenha a forma desejada. Nesta figura também se observa a representação do Fotodiodo representado por D_{FD} , assim como da fonte de radiação incidente representada por D_{LUZ} .

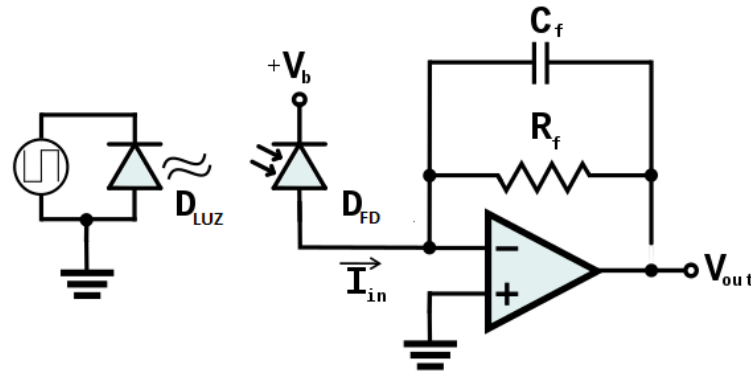


Figura 3.11 - Esquema simplificado do Amplificador de Transimpedância com um fotodiodo e com uma fonte de radiação[47]

Filtro de Butterworth

Nesta dissertação projetou-se um Filtro de Butterworth de terceira ordem passa baixo com dois estágios para garantir a eliminação dos ruídos parasitas e outras interferências. Estes filtros são especificados de modo a terem uma função de transferência com o mínimo de oscilações, tanto na banda passante como na banda de corte.

Na figura 3.12 Encontra-se o esquema elétrico do filtro de Butterworth de 3º ordem com dois estágios para eliminar o ruído depois dos 20hz.

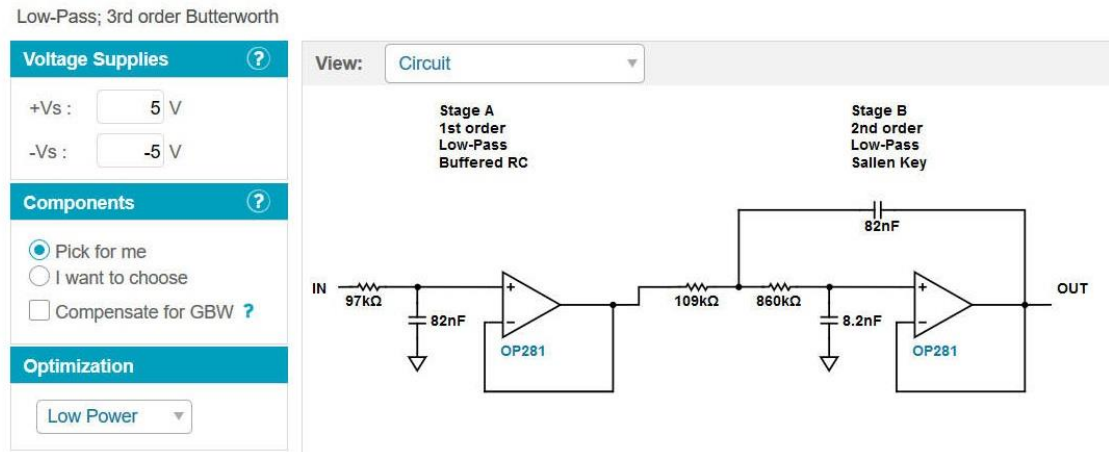


Figura 3.12 – Esquema elétrico do filtro de Butterworth de 3º ordem dois estágios

Na figura 3.13 observa-se que na zona de passagem até frequência de 20hz a filtragem é uma reta quase horizontal significando que não existe atenuação naquela zona. A partir dessa zona podemos ver que o sinal começa a ser atenuado, ou seja, o ruído eliminado.

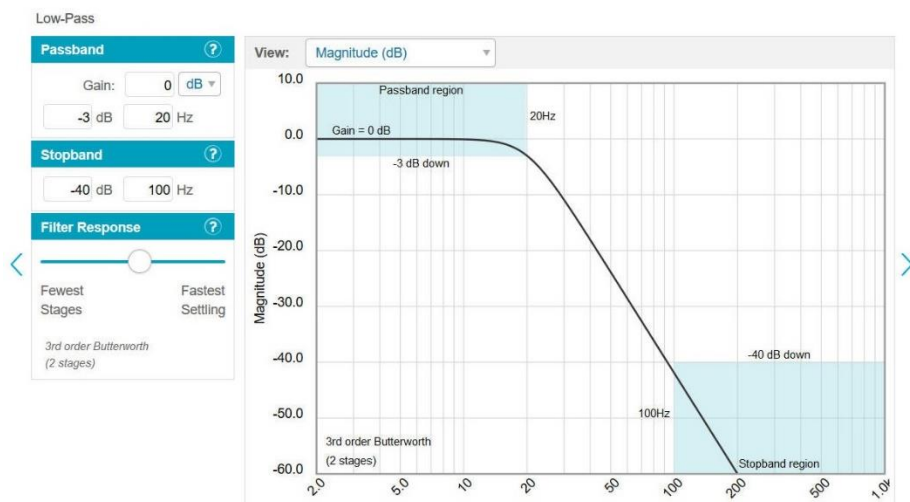


Figura 3.13 – Frequencia vs Magnitude do Filtro

3.9.2 – Circuito de Alimentação e Comutação dos LED

Dado que se pretendia apenas um LED ativo de cada vez, para servir de seletor do comprimento de onda incidente, para o projeto foi necessária alimentação energética e algo que fizesse os LED comutar entre si. Então para comutar os 13 LED foi desenvolvido um circuito utilizando dois transístores, dado que cada um destes apenas conseguir comutar 7 LED. Na figura 3.14 podemos verificar o esquema elétrico onde se consegue identificar os dois transístores utilizados, assim como os 13 LED e as suas ligações.

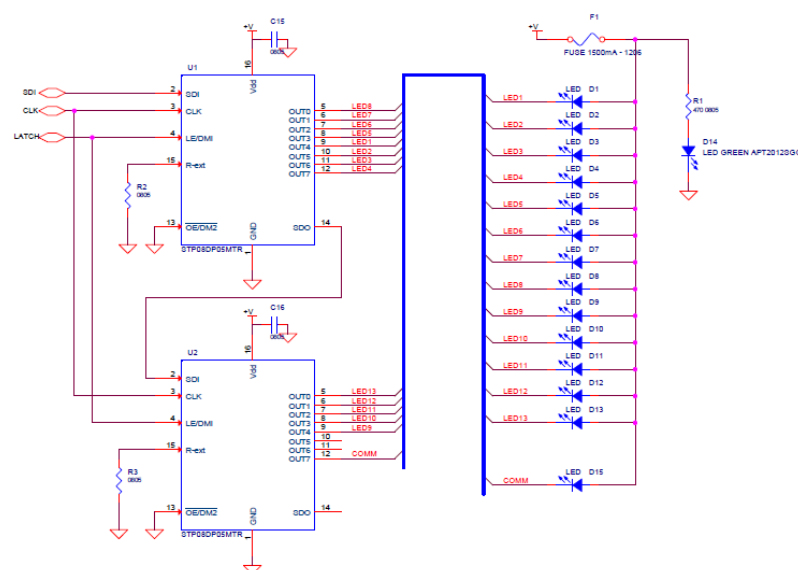


Figura 3.14 – Esquema elétrico de comutação e alimentação dos 13 LED

Transístores

Nesta dissertação para ativar sequencialmente os LED utilizou-se inicialmente dois Transístores do Modelo ULN2004AN, do tipo NPN, de 16 pinos do Fabricante Texas Instruments. Cada um permitia me conectar 7 LED em 14 pinos (7 para entrada e 7 de saída), sendo que os outros dois um era alimentação e o outro era a terra.

Posteriormente utilizei o modelo STP08DP05 do fabricante STMicroelectronics porque me garantia oito alimentações de corrente reguladas, fornecendo corrente constante de 5-100 mA para acionar os LED.

3.9.3 – Circuito de Medição da Temperatura

Dado que o sensor de temperatura funciona com valores na ordem das unidades do volt, V, para este sistema não foi necessário amplificar o sinal. O sistema de aquisição de temperatura implementado baseou-se num termistor NTC. Este foi utilizado com uma montagem divisora de tensão que é uma técnica de projeto utilizada para criar uma tensão elétrica (V_{out}) que seja

proporcional à outra tensão (V_{in}). Esta montagem é necessária devido à placa de aquisição de dados só conseguir medir tensão e não variações de resistência. Então construiu-se um circuito divisor de tensão para medir a resistência. Na figura 3.15 é demonstrado o esquema para um

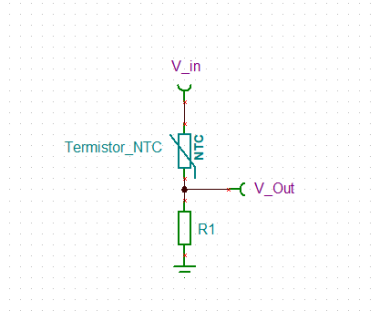


Figura 3.15 - Esquema elétrico thermistor NTC

divisor de tensão.

A tensão de entrada V_{in} é uma tensão de alimentação fixa, que para o experimento será de + 5V. $R1$ é uma resistência de 10K ohm. R_{NTC} é o termístor cuja resistência varia com a temperatura. V é a tensão de saída que será medida pela unidade de aquisição de dados. A equação para V é

$$V_{out} = V_{in} \times \frac{R_{NTC}}{R_1 + R_{NTC}} \quad \text{Equação 3.1}$$

Rearranjando em ordem a resistência variável do NTC:

$$R_{NTC} = \frac{R_1 \times V_{out}}{(V_{in} - V_{out})} \quad \text{Equação 3.2}$$

A resistência do termístor pode ser modelada em função da temperatura por:

$$T_{NTC} = \left[\frac{1}{T_{25^\circ}} + \frac{1}{B} \ln \left(\frac{R_{NTC}}{R_{25^\circ C}} \right) \right]^{-1} \quad \text{Equação 3.3}$$

Utilizando a equação 3.2. e 3.3 e como a equação se encontra com as temperaturas em graus Kelvin terei que subtrair 273 ao resultado então obtenho:

$$T_{NTC} = \left[\frac{1}{T_{25^\circ}} + \frac{1}{B} \ln \left(\frac{R_1 \times V_{out}}{R_{25^\circ C} (V_{in} - V_{out})} \right) \right]^{-1} - 273 \quad \text{Equação 3.4}$$

Termístor

O termístor NTC utilizado na Abordagem1 foi selecionado tendo por base as seguintes características, tempo de resposta rápido (inferior a 1 segundo), estabilidade e confiabilidade comprovadas, gamas de temperatura dos-40 °C a + 125 °C e ainda com um baixo erro da

resistência na ordem dos 0,05°C. O termistor é da marca TE Connectivity Measurement Specialties e modelo GA10K3A1AM.

O termistor integrado NTC da abordagem 2 estava incluído no mesmo encapsulamento que o fotodíodo e o respetivo filtro não podendo ser selecionado, mas as suas características estão no datasheet do fotodíodo.

3.10 – Projeto e Modelação da Componente Mecânica

Camara Escura

Na primeira abordagem, devido à necessidade dos ensaios ocorrerem em camara escura para a radiação luminosa exterior não contaminar os resultados, fator crucial devido à filtragem ocorrer no emissor de luz, então procedeu-se à fabricação de uma caixa em MDF. Realizando assim os ensaios dentro da mesma. Posteriormente foi pintada de preto mate nas faces interiores para evitar a reflexão. Apresenta as Dimensões de 70 cm de altura, 70 cm de largura e 60 cm de profundidade, sendo que a porta é constituída de 2 partes moveis interligadas por dobradiças, permitindo assim a sua abertura e fecho. Foram ainda efetuados 2 furos, posteriormente selados, para a passagem de cabos de alimentação da placa, ligação USB e provenientes das fontes de tensão. A modelação em 3D desta pode ser observada na figura 3.17.

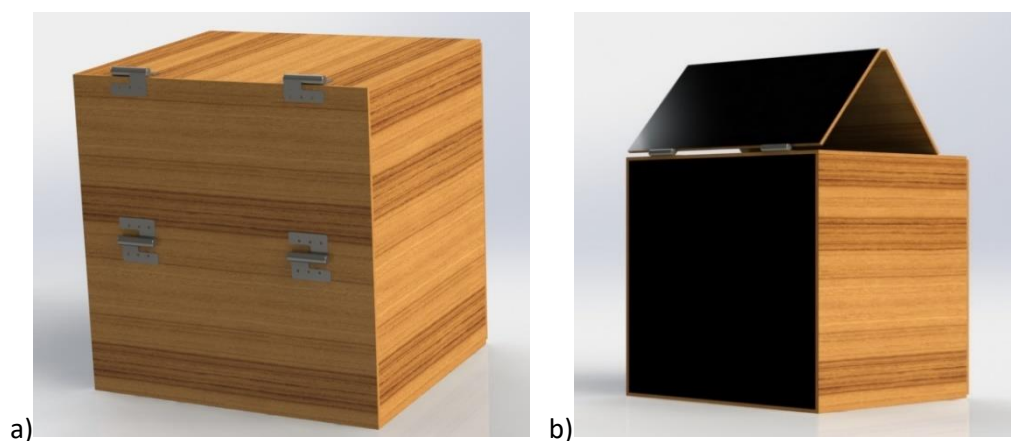


Figura 3.16 – Modelo da Camara Escura em três dimensões a) fechada b) aberta

Suporte das Placas de Aquisição

Para alojar as placas de circuitos, foram criados vários suportes, através de manufatura aditiva de polímero, em PLA.

Inicialmente foi criado o 1º suporte que contém dois níveis, sendo que no nível superior em relação á amostra se encontrava a placa do circuito do fotodíodo, de ambas as abordagens, e no nível inferior encontra-se a placa do circuito dos treze LED da Abordagem 1. A geometria circular do suporte deve-se à necessidade de colocar cada LED equidistante e com incidência o mais perpendicular possível, obtendo assim o mesmo angulo de incidência dos LED na amostra alvo e mantendo o caminho ótico ente cada LED-Amostra e Amostra-Fotodíodo. Isto levou à disposição circular, onde se coloca os LED o mais próximo do centro possível, tentando assim obter uma incidência o mais perpendicular possível e à mesma distância do centro. No nível acima e centrado, com um furo passante, está o fotodíodo a captar o sinal e a medição da intensidade luminosa deve estar o mais perpendicular à amostra possível, dai a sua colocação central. Assim, mantendo os caminhos óticos consigo tirar elações acerca da estrutura química a analisar. Este suporte pode ser observado na figura 3.18.

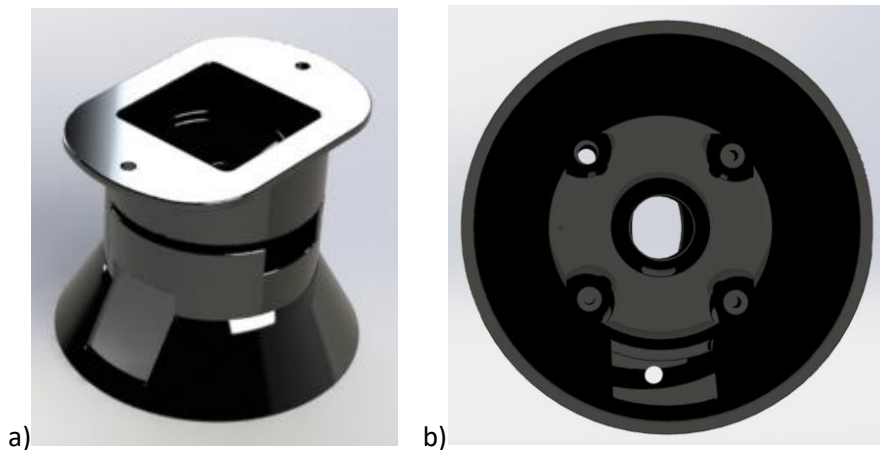


Figura 3.17 – 1º Modelo do suporte das placas a) vista cavaleira b) Vista de baixo

Criou-se ainda outro suporte mais estreito para a abordagem 2 que apenas tinha um nível devido a não necessitar da placa dos LED. Este pode ser visto na figura 3.19.

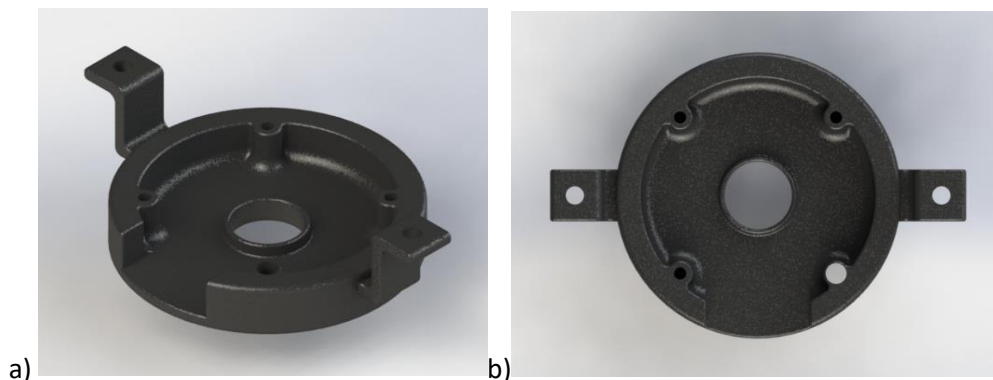


Figura 3.18 – 2º Modelo do suporte das placas a) vista cavaleira b) Vista de cima

Tripé

Para realizar a regulação e fixação da altura entre o Suporte 3D, que contem os detetores e os emissores de luz no caso da primeira abordagem, e a amostra foi realizado um tripé em perfil Bosch. Este alem de servir para a regulação da altura também serve de suporte para a fonte de radiação da abordagem 2. Na sua parte superior encontra-se também a placa de aquisição de dados. O tripe apresenta as dimensões 65 cm de altura, 60 cm de largura e 55 de profundidade.

3.11 – Síntese do Capítulo

Neste capítulo, começou-se por definir os requisitos funcionais do protótipo laboratorial para identificar os diferentes tipos de polímeros termoplásticos comerciais de forma rápida e económica relativamente as versões comerciais no mercado. As fontes de radiação escolhidas para a abordagem 1 foram 13 LED com picos de comprimento de onda estreitos para garantir melhor localização na gama espectral. Na abordagem 2 foram escolhidas duas fontes policromáticas uma branca e outra na zona do vermelho. Em seguida explicou-se os diferentes tipos de amostras possíveis de realizar com espectroscopia de infravermelho próximo, devido as amostras serem algumas opacas e pela possível extrapolação para um caso real foram realizadas através da refletividade e absorção do material. Explicados os tipos de fotodíodos existentes e materiais utilizados no fabrico dos mesmos, são descritos os fotodíodos utilizados na abordagem 1, que são abrangentes na zona espectral do NIR. Na abordagem 2 foram utilizados fotodíodos com um filtro sintonizável no comprimento de onda que deixa passar. São ainda abordadas as fontes de alimentação utilizadas assim como a placa de aquisição do sinal e os projetos dos circuitos elétricos assim como foi descrito os seus principais componentes eletrónicos.

Depois da seleção justificada dos componentes e o projeto dos circuitos e componentes mecânicos descreveu-se os circuitos elétricos e a montagem dos componentes eletrónicos e mecânicos.



4 – PRODUÇÃO E SOFTWARE

4.1 – Introdução

Neste capítulo é ilustrado como se procedeu à produção das placas de circuitos e os diferentes componentes que fazem parte da estrutura mecânica e o modo de como se procedeu à sua montagem. É também feita uma breve introdução as linguagens de programação e são demonstradas as funcionalidades do software criado, em LabVIEW e MATLAB.

4.2 – Produção das Placas de Circuitos

Primeiramente os circuitos foram testados numa protoboard mas nos primeiros ensaios verificou-se que haviam demasiadas interferências e baixa relação Sinal/Ruído. Neste sentido, decidiu-se realizar os circuitos numa Placa Universal de Soldar. Quando estes circuitos foram testados ainda existiam demasiadas interferências que eram necessárias eliminar para os ensaios poderem ter repetibilidade. Para resolver esse problema decidiu-se realizar uma PCB que iria diminuir drasticamente as interferências. Na PCB para além do estágio de amplificação que o circuito de aquisição já possuía na placa de soldar, através do amplificador de transimpedância, acrescentou-se ainda um filtro passa baixo de segunda ordem (dois estágios) de Butterworth e um adaptador de impedâncias, reduzindo assim o ruído da radiação ambiente e outros gerados nos contactos e soldaduras dos fios.

4.2.1 - Protoboard

a) Circuito de Aquisição e Amplificação para sinais de baixo valor de corrente

Este circuito foi testado com o propósito de aferir a correta alimentação e amplificação dos ampos e verificar o circuito de aquisição e condicionamento do sinal gerado no fotodíodo.

Posteriormente este circuito necessitou de ser colocado numa placa de soldar para não estar sujeito a várias interferências, tais como ruído e possíveis faltas de contacto nas montagens through-hole típicas das protoboards.

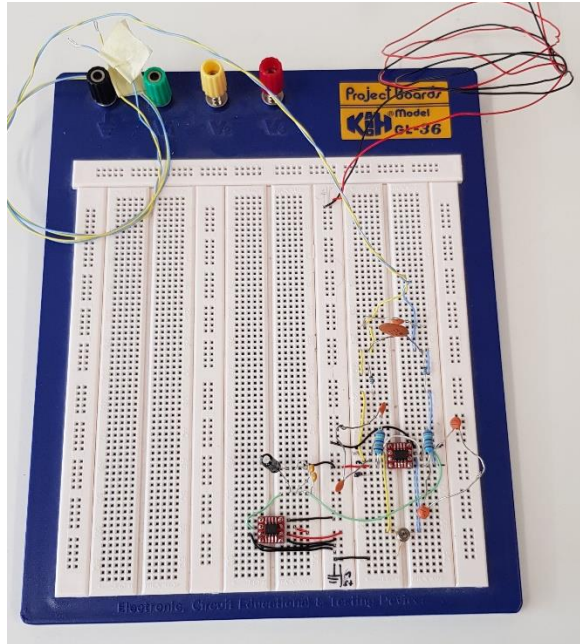


Figura 4.1 – Teste do circuito de aquisição com um estágio de amplificação com pequena filtragem

b) Circuito de Alimentação e Comutação dos LED

Este circuito foi testado a fim de aferir se os LED poderiam ser alimentados e comutados entre si através de um transístor que recebia um sinal digital gerado pela minha placa da National Instruments, serviu também para testar se o software desenvolvido era capaz de comutar os LED na velocidade pretendida e se apresentava erros na alimentação, temporização ou comutação dos LED.

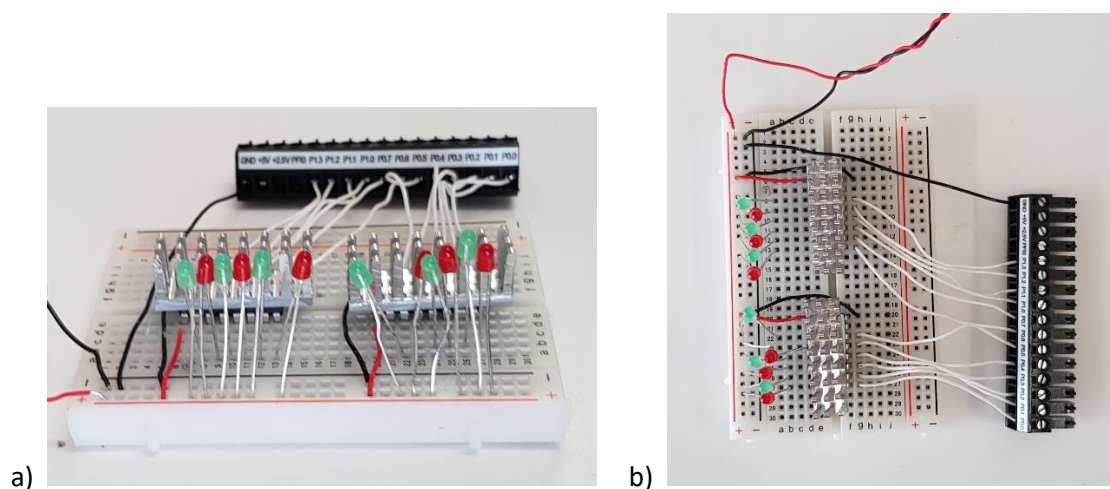


Figura 4.2 – Teste do Circuito de alimentação e comutação dos LED a) vista de perspectiva b) vista de cima

c) Circuito de Aquisição de Temperatura

Este circuito foi testado a fim de verificar a recolha da temperatura e calibrar o termistor NTC. Serviu também para testar o software de aquisição de temperatura.

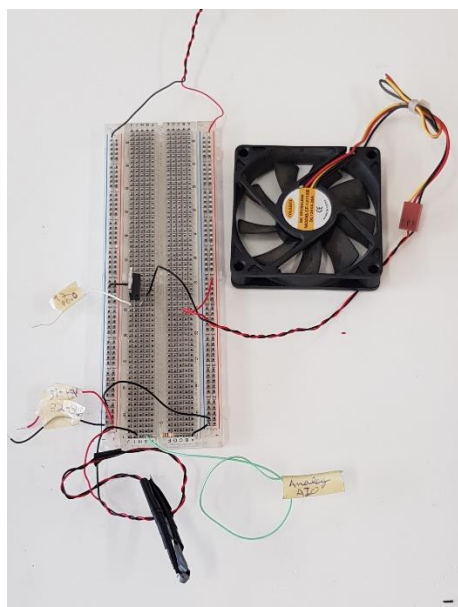


Figura 4.3 – Teste do circuito de aquisição de temperatura com termistor NTC

4.2.2 - Placas de Soldar

a) Placa da Abordagem 1 do Circuito de Aquisição e Amplificação dos fotodíodos e aquisição de temperatura

Esta placa permite a montagem dos fotodíodos do tipo TO-18 (3 ligações, ânodo, cátodo, case). Nesta placa podem ser utilizados os Fotodíodos G12183-010K e G12180-010A. Apenas permite a montagem de um de cada vez. Tem como entradas a tensão de alimentação do ampop e o neutro que realiza a amplificação do fotodíodo e tem como saídas os dois condutores provenientes do fotodíodo que passam ainda por um estágio de amplificação num ampop e uma pequena filtragem feita por condensadores. Tem ainda como entradas uma alimentação e o neutro com um divisor de tensão e uma saída para a placa DAQ medir a queda de potencial na zona onde se mede a temperatura.

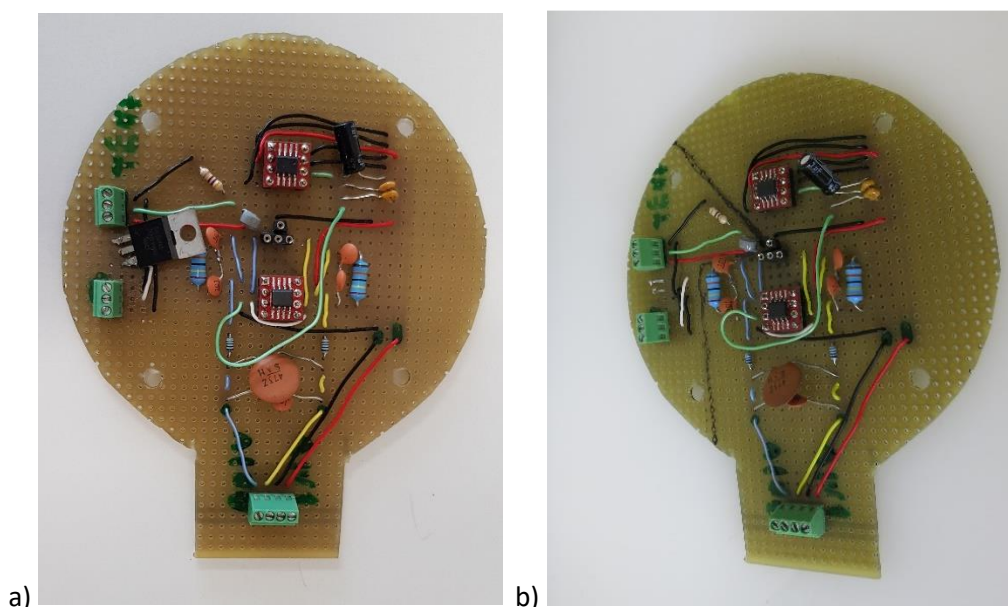


Figura 4.4 – Placa de Soldar de aquisição e amplificação da Abordagem 1 a) vista de cima b) vista de perspectiva

b) Placa do Circuito de Alimentação e Comutação dos LED

Esta placa é composta por dois transístores, cada um capaz de comutar sete leds. Estes transístores encontram se alimentados e recebem um sinal digital vindo da placa DAQ para fazer a comutação do LED. Cada LED corresponde a um sinal digital. Os LED encontram se alimentados energeticamente por um anel central comum a todos. Quando o sinal digital de um LED sai da placa, faz fechar o transístor e fecha o circuito fazendo com que aquele led acenda. Esta placa permite a montagem dos treze led em simultâneo para assim poderem ser

comutados. Na figura 4.5 pode se verificar a placa de circuitos com os treze led e os dois transístores e a ligação à placa DAQ para receber os sinais digitais gerados no software.

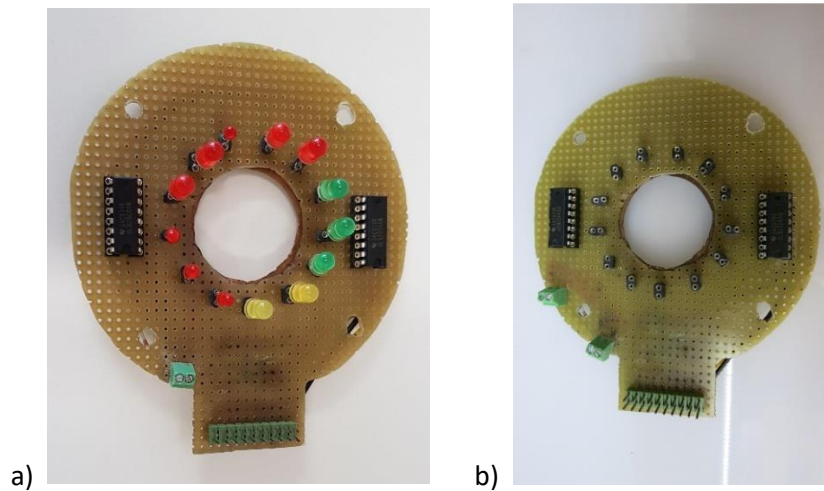


Figura 4.5 – Placa de soldar de comutação e alimentação dos LED a) vista de cima com LED de teste b) vista de cima sem LED

c) Placa da Abordagem 2 do Circuito de Aquisição e Amplificação dos fotodíodos

Esta placa suporta os fotodíodos com o tipo de montagem TO-5 (8 ligações, ânodo e cátodo do fotodíodo, dois cases, dois para a tensão do filtro de Fabry-perot, dois para o termistor NTC). Nesta placa podem ser utilizados os Fotodíodos C13272-02 e C14272. Apenas permite a montagem de um de cada vez. Tem como entradas a tensão de alimentação do ampop e o neutro que realiza a amplificação do fotodíodo, dois condutores para variar a Tensão do Filtro. Como saídas tem o sinal provenientes do fotodíodo que passam ainda por um estágio de amplificação num ampop e uma pequena filtragem feita por condensadores e ainda dois condutores do NTC.

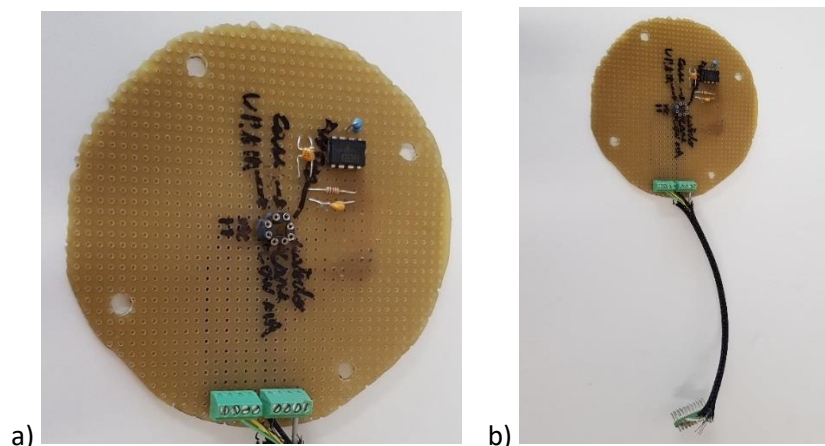


Figura 4.6 - Placa de Soldar de aquisição e amplificação da Abordagem 2 a) vista de cima b) vista de cima e ligação á placa de aquisição DAQ

4.2.3 – Printed Circuit Board

A PCB tem incorporada dois circuitos, o circuito de aquisição e condicionamento do sinal gerado no fotodíodo e o circuito de alimentação e comutação dos LED. Na figura 4.7 e na figura 4.8 no quanto superior direito, pode-se observar a disposição circular dos LED em relação a colocação do fotodíodo que é no centro. Esta placa irá permitir a montagem dos 13 Led e também de ambos os tipos de fotodíodo.

Esta placa possui 1 estágio de amplificação realizado por ampops como a placa de soldar, mas foram acrescentados 2 estágios de filtragem passa baixo de Butterworth de 3º ordem para além da filtragem obtida nos condensadores e ainda conta com um estágio que consiste num adaptador de impedâncias.

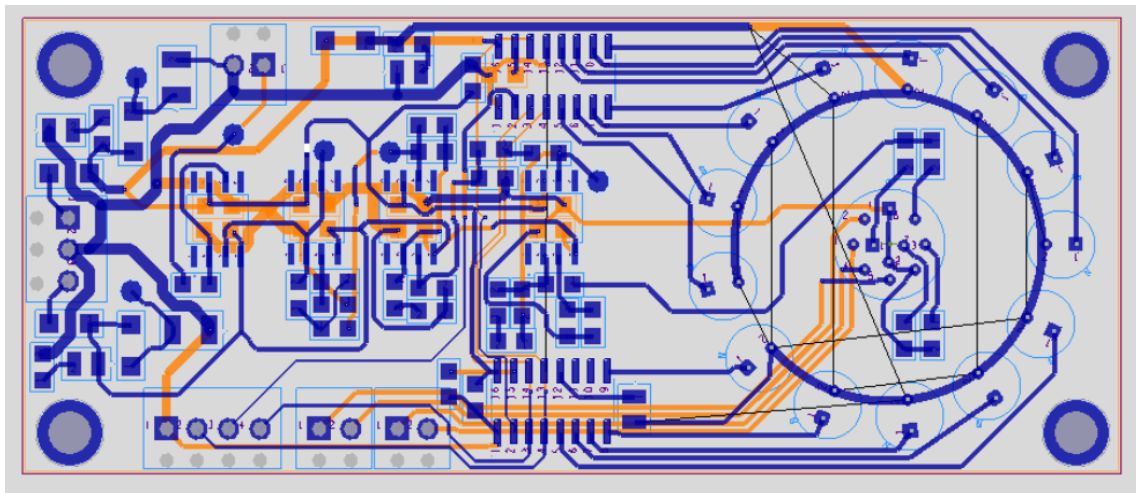


Figura 4.7 – PBC desenvolvida capaz de realizar ambas as abordagens

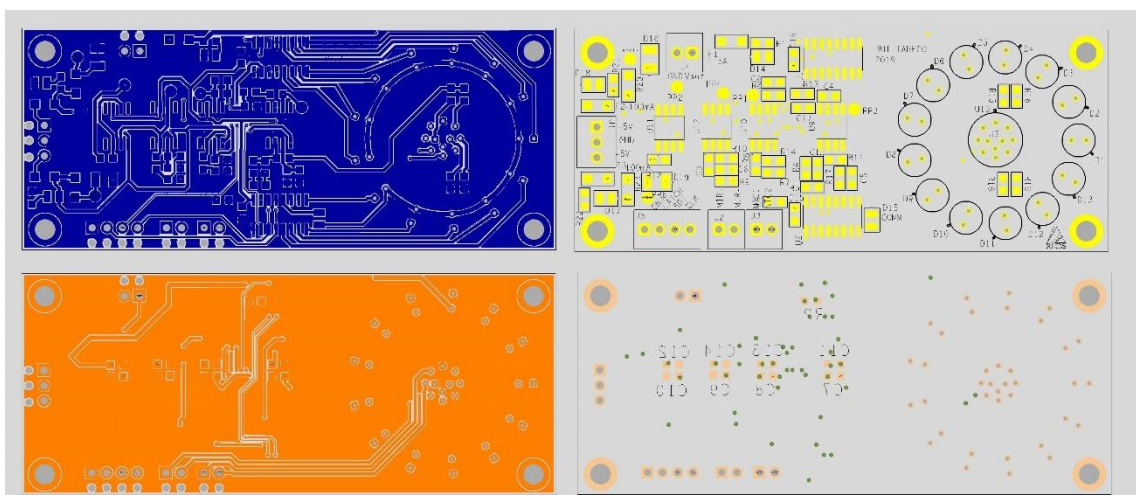


Figura 4.8 – Níveis de camadas e posicionamento dos componentes da PCB desenvolvida

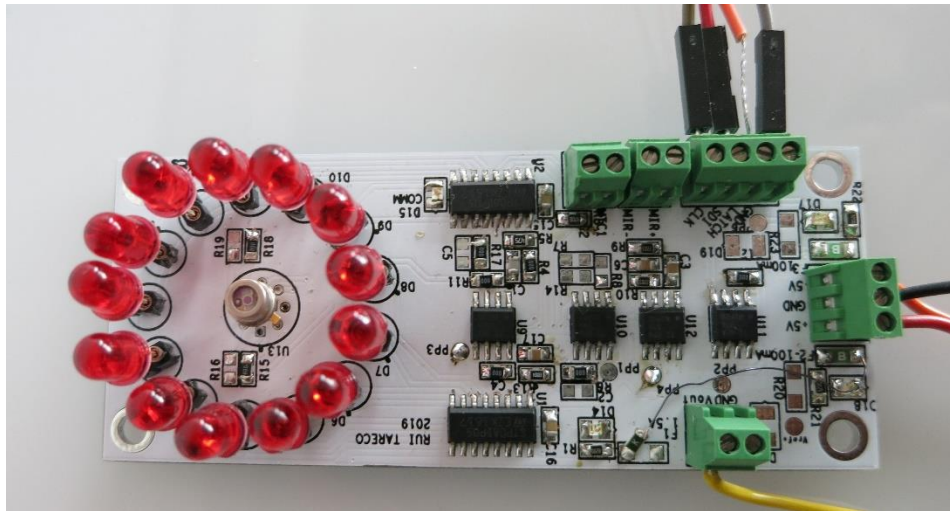


Figura 4.9 – PCB já soldada para a 1ª abordagem com LED de Teste

4.3 – Estrutura Mecânica

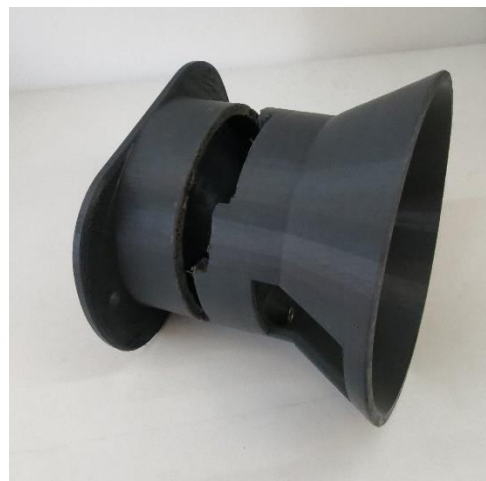
4.3.1 - Suportes desenvolvidos para as placas

a) 1º Suporte para Abordagem 1

O primeiro suporte permite a montagem da Placa de Aquisição do sinal gerado no fotodíodo e Placa de comutação e alimentação dos LED para a iluminação da abordagem 1. Este suporte tem dois níveis, no nível superior pode ser montada a placa de aquisição do sinal, no nível inferior pode ser montada a placa dos LED.



a)



b)

Figura 4.10 – Primeiro suporte para as placas de aquisição e LED da Abordagem 1 a) vista de perspectiva da parte inferior onde monta a placa dos LED b) vista de perspectiva onde mostra o sitio de encaixe da placa de aquisição do sinal

b) 2º Suporte para Abordagem 1

Este suporte é uma simplificação do primeiro suporte sem o cone de difração luminosa para permitir maior aproximação à amostra e com outro tipo de montagem. Permite também a montagem das duas placas, a de aquisição e a dos LED.

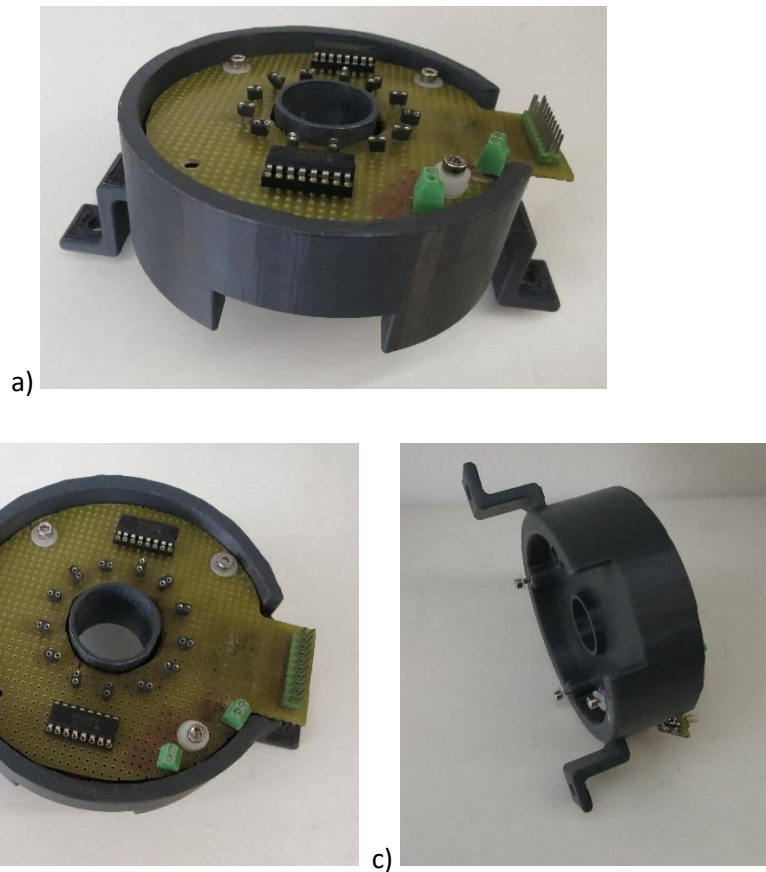


Figura 4.11 – Segundo suporte para as placas de aquisição e LED da Abordagem 1 a) vista de perspectiva com a placa dos LED montada b) vista de cima com a placa dos LED montada c) Vista da parte de trás onde se monta a placa de aquisição do sinal

c) Suporte da Abordagem 2

Este suporte permite a montagem da placa de aquisição da abordagem 2. Devido a ter como fonte de radiação uma luz continua não necessita a montagem da placa dos LED. Possui ainda um cilindro oco em cartão para garantir que não existe contaminação de radiação proveniente da fonte luminosa, a não ser a refletida pela amostra e ainda garante a perpendicularidade entre a captura do fotodíodo e a reflexão da amostra



Figura 4.12 – Suporte da Placa de Aquisição da Abordagem 2

4.3.2 - Camara Escura com o Tripé

Neste conjunto é possível verificar como os diferentes componentes mecânicos se interligam e funcionam como um conjunto.

Nesta figura 4.12 está ilustrado a camara escura com uma primeira versão do tripé. Neste tripé esta montado o 1º suporte, o foco de luz policromática e a placa DAQ da National Instruments.



Figura 4.13 – Camara Escura com o 1º Tripe, com o 1º suporte e com o foco luminoso da luz policromática montado

Nesta primeira versão do tripé, figura 4.12, não se conseguia alterar facilmente a distância entre a amostra e o fotodíodo, então criou-se uma segunda versão onde era mais fácil alterar a distancia entre a amostra e o fotodíodo, como se pode ver na figura 4.13. Nesta figura, por comparação com a 4.12, é possível identificar o troço em perfil Bosch que permite variar a

altura entre a amostra que seria colocada na base da camara escura e o sítio de montagem do suporte das placas.

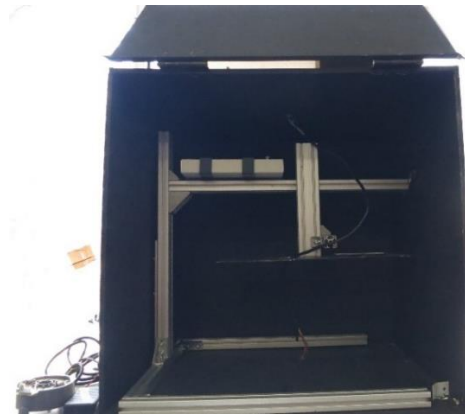


Figura 4.14 – Camara Escura com o 2º Tripe sem suporte de placas

4.4 – Software Desenvolvido

Os programas de LabVIEW servem para fazer a aquisição do sinal e guardar os valores num ficheiro para posterior análise no MATLAB. Serve também para o registo da temperatura, fator do qual a sensibilidade dos fotodíodos é fortemente afetada. E ainda na primeira abordagem serve também para fazer o controlo dos LED. Os Programas de MATLAB fazem o processamento do sinal.

4.3.1 – LabVIEW

Abordagem 1

O programa realizado para recolher três voltagens analógicas, pelos canais AI_0 e AI_4 recolho o sinal do fotodíodo e pelo AI_8 recolho a tensão do circuito divisor de tensão com termistor NTC, que após processamento matemático, indicará a temperatura. Depois de adquiridas as tensões e do processamento matemático os dados são gravados num ficheiro de texto (.txt) onde são registadas a duas tensões do circuito do fotodíodo, a temperatura e o tempo, para ser possível distinguir as capturas das tensões nos diferentes LED. Registam-se ainda as condições e o número do ensaio, o material em análise, fotodíodo utilizado e o dia do ensaio.

Alem da parte da aquisição de tensão elétrica, o programa está também responsável pela comutação dos treze diferentes LED, através da geração de 13 sinais digitais alternados e temporizados aos transístores. Esta programação esta realizada para permitir a alteração do tempo de duração de cada LED ativo.

Na figura 4.15 pode-se observar a interface gráfica do programa para a primeira abordagem, onde no canto superior esquerdo se encontra um indicador de qual o LED acesso. No lado direito encontrasse o gráfico de Tensão em função do tempo. No centro encontram-se alguns controlos. Do lado esquerdo encontram-se algumas caixas de texto para me permitir posteriormente identificar o ensaio e enviar para o diretório consoante o material a identificar e fotodíodo utilizado.



Figura 4.15 – Interface gráfica do Programa em LabVIEW para a primeira abordagem

A figura 4.16 é a interface gráfica de comunicação e controlo da temperatura. Neste programa é possível variar os dados do termistor, e fazer atuar um ventilador a partir de uma temperatura.

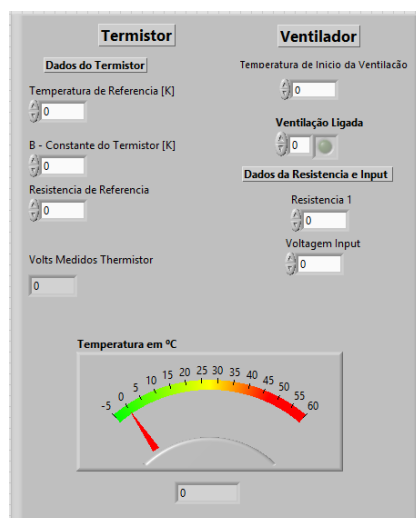


Figura 4.16 – Interface gráfica do programa em LabVIEW do controlo da temperatura da primeira abordagem

Abordagem 2

O programa da Abordagem 2 foi realizado para recolher três tensões analógicas, pelo canal AI_4 recolho o sinal do fotodíodo e pelos AI_8 e AI_0 fecho o circuito do Termístor NTC incorporado no fotodíodo, que após processamento matemático, indicara a temperatura. Depois de adquiridas as tensões e o processamento matemático os dados são gravados num ficheiro de texto (.txt), onde são registadas a tensão do circuito do fotodíodo, a temperatura e o tempo. São ainda registados as condições e o número do ensaio, o material em análise, fotodíodo utilizado e o dia do ensaio. Os códigos dos Softwares encontram-se no anexo 14.

4.3.2 – MATLAB

Abordagem 1

O Código Matriz 1_V1 importa um ficheiro de texto (.txt), gerado no LabView, com N linhas e 3 colunas (tempo, tensão1, tensão2) e calcula a media da tensão em cada intervalo de tempo, correspondente ao intervalo de tempo de cada LED ativo. A matriz dos resultados é uma matriz 13 por 5 onde apresenta como colunas o Intervalo de tempo das medições, tendo por base a duração de cada LED, o Comprimento de Onda de incidência de cada LED e são contados o número de medições em cada intervalo de tempo e são realizadas as médias da Tensão 1 e da Tensão 2 por intervalo de LED ativo.

O código Matriz 2_V1, a partir da tabela gerada pelo código matriz 1 (Intervalo de tempo, Comprimento de Onda, Contador de Casos, Media Tensão 1, Media Tensão 2) calcula a matriz Absorvância e a Transmitância Gerando uma matriz com 13 linhas e r colunas, sendo elas o Comprimento de Onda, a Absorvância 1, Absorvância 2, Transmitância 1 e Transmitância 2. Executa ainda os gráficos Absorvância 1 e 2 Vs comprimento de onda e os gráficos transmitância 1 e 2 Vs comprimento de onda.

Abordagem 2

O Código Matriz 1_V2 importa um ficheiro de texto (.txt), gerado no LabVIEW, de N linhas e 2 colunas [Tempo e Tensão] e calcula a media da tensão em cada intervalo de tempo pretendido, consoante o período variação do filtro seletor, e gera uma matriz dos Resultados, na forma de matriz X por 2 onde apresenta as colunas Intervalo de tempo e a Media Tensão. Onde N é o número de amostras e X representa o número de vezes que alterei a filtragem do comprimento de onda.

O Código Matriz 2_V2, a partir da tabela gerada pelo código matriz 1(Intervalo de Tempo, Media Tensão) calcula a matriz Absorvância e a Transmitância, gerando uma Matriz com a Absorvância e Transmitância de cada ensaio, permitindo assim gerar o espectro de cada material. Executa ainda os gráficos do Comprimento de Onda Vs Absorvância e Comprimento de Onda Vs Transmitância. Os códigos dos Softwares encontram-se no anexo 14.

4.5 – Síntese do Capítulo

Neste Capítulo descreveu-se a produção das placas de circuitos desde a sua prototipagem, passando pelas placas de soldar e até terminar na PCB. Abordou-se também as alterações nos suportes desenvolvidos para suportar as diferentes placas soldadas assim como a PCB. Abordou-se as alterações no tripe e o funcionamento das estruturas mecânicas em conjunto. Também são abordados e explicados resumidamente as funcionalidades dos softwares necessários para a aquisição e processamento do sinal.

5

5 – ENSAIOS LABORATORIAIS E ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 – Introdução

Neste capítulo descreveu-se todas as amostras utilizadas para a validação experimental. Apresenta-se o método de realização dos ensaios laboratoriais para a identificação dos diferentes tipos de polímeros e resultados dos ensaios assim como os respetivos comentários aos ensaios para validação experimental do protótipo

5.2 – Caracterização das Amostras

Neste subcapítulo é realizada a identificação de todas as amostras através da atribuição de um número a cada amostra, sendo que este número vai ser a identificação do polímero. Nesta tabela 5.1 foi identificado a família pertencente do polímero a cor a forma e as suas dimensões.

Tabela 5.1 – Identificação das Amostras por família, cor, forma e dimensões

| Amostras | Polímero | Cor | Forma | Dimensões (a1 x a2 x e) [mm] |
|----------|----------|----------------------|------------------------|------------------------------------|
| A1 | PET | Transparente | Retangular Quase plana | 70x70 x 0.3 |
| A2 | PET | Transparente | Retangular Quase plana | 70x70 x 0.3 |
| A3 | PEAD | Branco - Translucido | Retangular Plana | 70x70 x 1 |
| A4 | PP | Transparente | Retangular Plana | 70x70 x 1 |
| A5 | PP | Transparente | Retangular Plana | 70x70 x 1 |

| | | | | |
|------------|------|--------------------------|--|-------------|
| A6 | PS | Transparente | Retangular Plana | 70x70 x 1 |
| A7 | PS? | Transparente | Retangular Plana | 70x70 x 1 |
| A8 | PE | Azul - Translucido | Retangular Plana | 70x70x0.1 |
| A9 | PE | Verde - Translucido | Retangular Plana | 70x70x0.1 |
| A10 | PE | Amarelo - Translucido | Retangular Plana | 70x70 x 0.1 |
| A11 | PLA | Azul Opaco | Retangular Plana | 70x70 x 2 |
| A12 | PLA | Laranja Opaco | Retangular Plana | 70x70 x 2 |
| A13 | PLA | Verde Opaco | Retangular Plana | 70x70 x 2 |
| A14 | PVC | Crema Opaco | Em “U” Meio tubo | 30x80 x 2 |
| A15 | PP | Branco Opaco | Retangular quase plana | 70x70 x 1 |
| A16 | PP | Branco Opaco | Circular Plana | Ø 65 |
| A17 | PP | Transparente | Retangular Plana | 70x70 x 0.1 |
| A18 | PS | Cinzento | Retangular quase plana | 70x70 x 0.1 |
| A19 | PS | Vermelho | Retangular quase plana | 70x70 x 0.1 |
| A20 | PET | Transparente | Retangular quase plana Irregular | 70x70 x 0.1 |
| A21 | PEAD | Roxo | Circular plana | Ø 30 |
| A22 | PEAD | Azul | Circular plana | Ø 30 |
| A23 | PS | Castanho | Retangular quase plana | 70x70 x 0.1 |

5.3 – Procedimento Experimental

O procedimento experimental consiste em realizar dois ensaios baseados no princípio da refletância. O primeiro ensaio é realizado sem a amostra polimérica onde é colocado um padrão cerâmico branco com o objetivo de refletir quase na totalidade a radiação luminosa emitida pelas fontes de radiação contra o padrão. Capturando esta reflexão no fotodíodo obtêm-se a intensidade da emissão, I_0 também denominado por intensidade no vazio. Adquirindo assim, a intensidade de emissão para as minhas condições laboratoriais mantendo a distância entre a amostra-emissão luminosa e amostra-fotodíodo. O padrão cerâmico branco foi escolhido devido a este material não absorver nem transmitir neste comprimento de onda e reflete quase na totalidade.

O segundo ensaio consistia no mesmo procedimento, mas em vez de se utilizar o padrão cerâmico era utilizado a amostra polimérica, obtendo assim a intensidade da amostra I . Com o propósito de identificar a identidade do polímero era necessário calcular a Absorvância característica do material em cada comprimento de onda em que era possível obter resultados.

A Absorvância (A) é definida por $A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$, em cada comprimento de onda específico proporcional à espessura de uma amostra e a concentração da substância. Para mais informações sobre absorvância, refletância e transmitância consultar o anexo 11.

A diferença consiste que na abordagem baseada nos LED apenas tenho 13 pontos do espectro do material que equivalem aos 13 LED, enquanto que na abordagem baseada no Filtro de Fabry-Pérot posso ir variando o filtro em incrementos mais pequenos e obter muitos mais pontos espectrais.

5.4 – Ensaios de validação e Comentários

Abordagem 1 – Fotodíodo G12180-010A

Para validar experimentalmente esta abordagem do protótipo era necessário existir repetibilidade nos valores adquiridos no fotodíodo dos ensaios quando se mantinha constante todas as variáveis dos mesmos. Então colocou-se o padrão de refletância e realizou-se um ensaio de longa duração com o propósito de averiguar se era possível identificar um padrão de repetibilidade no sinal adquirido.

Na figura 5.1 identifica-se o comportamento período do sinal, o que indica que não deve existir problemas de repetibilidade nos ensaios se as condições laboratoriais se mantiverem.

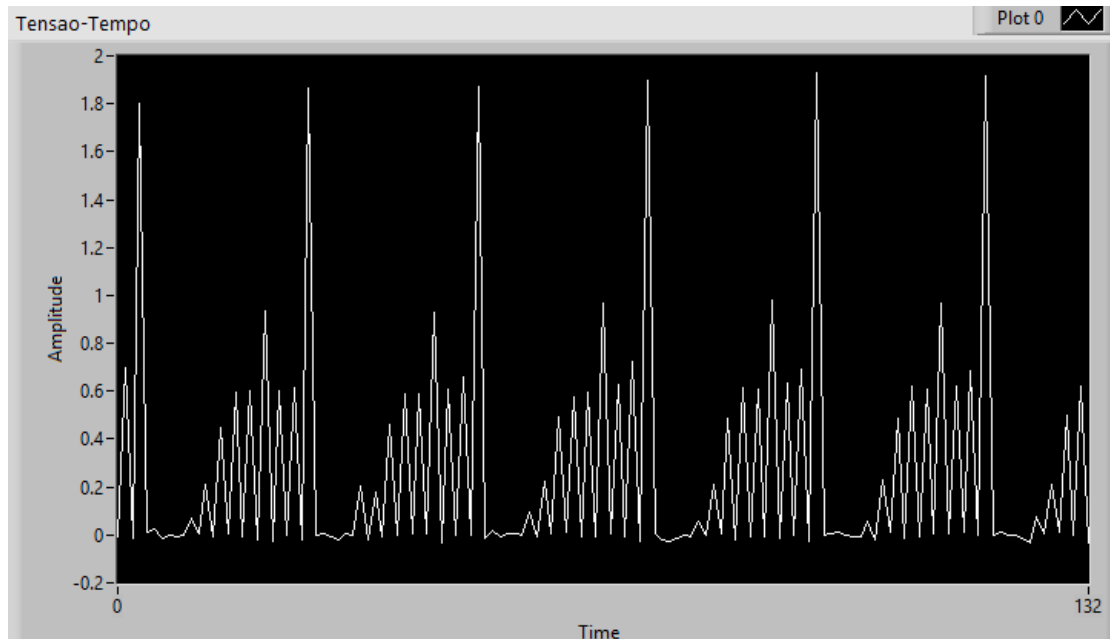


Figura 5.1 – Ensaio em vazio I_0 de longa duração

Visto que existia repetibilidade era necessário verificar a importância de manter as condições laboratoriais constantes. Então realizou-se um ensaio aumentando a distância do caminho ótico entre amostra-emissão e amostra-fotodíodo e, que pode ser visto na figura 5.2.

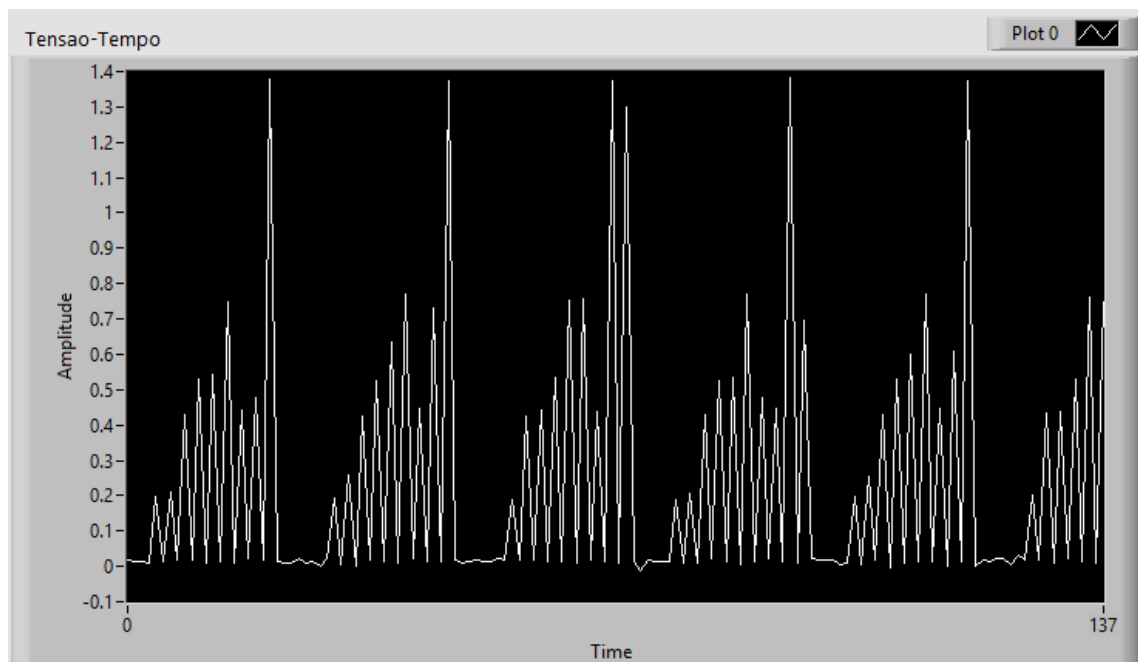


Figura 5.2 - Ensaio em vazio I_0 de longa duração aumentando a distância caminho ótico

No ensaio da figura 5.2 aumentou-se a distância em 0,5 cm. Comparando a figura 5.1 e 5.2 podemos observar que a forma do sinal é igual apenas difere na amplitude de tensão capturada.

Existe um pico de tensão “parasita” no 3º período da figura 5.2 que se deve ao facto de estar a utilizar o fotodíodo G12180-010A que apenas tem intervalo de comprimento de onda de 900nm a 1700nm e estar a utilizar LED de 1000nm a 2700nm , mas visto que este fotodíodo não possui filtragem inda consegue em algumas situações detetar para além do comprimento de onda que o fabricante garante a captura com linearidade. Para resolver era necessário utilizar o fotodíodo G12183-010k com um comprimento de onda dos 900nm aos 2600.

Conclui-se que quando a distância entre a amostra -emissão e amostra-fotodíodo aumentam, a amplitude (Intensidade) do sinal capturado no fotodíodo diminui, mas é de salientar que o sinal mantém a forma, proporcionalidade e os máximos e mínimos.

Na bibliografia é referido que a cor dos materiais influenciava a intensidade dos picos nas leituras pretendeu-se realizar esse estudo. Em dois materiais diferentes realizaram-se ensaios onde manteve todas as condições nos ensaios com amostra de igual espessura e dimensões, variando apenas as cores da superfície que reflete para o fotodíodo.

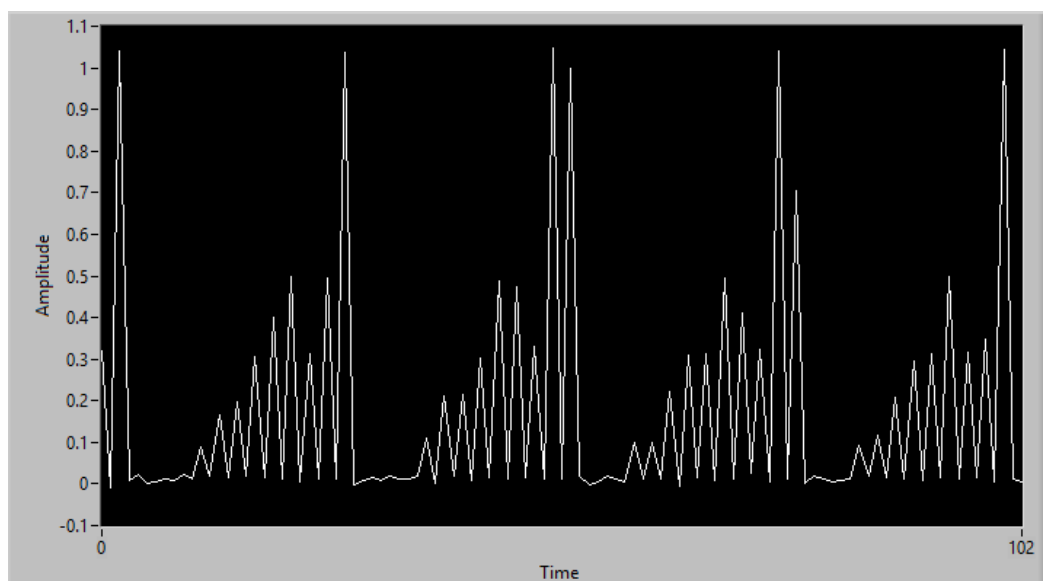


Figura 5.3 - Ensaio com PS Vermelho

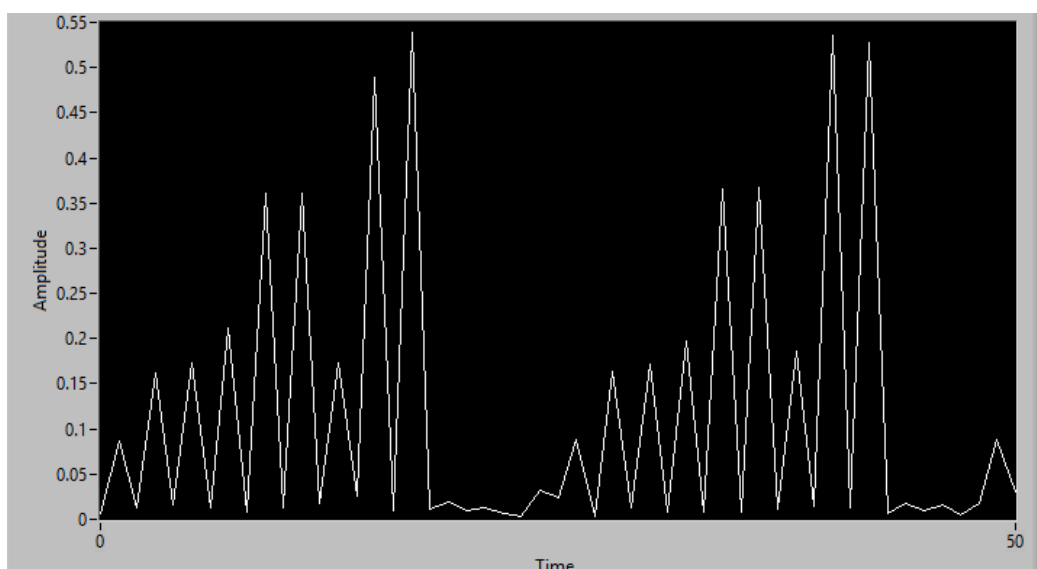


Figura 5.4 – Ensaio com PS Cinzento

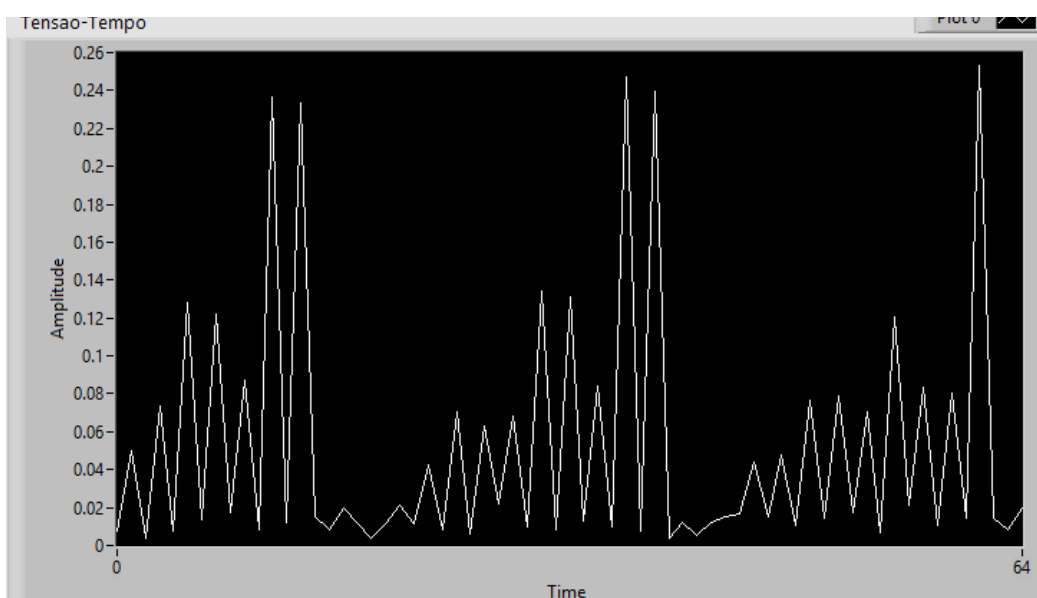


Figura 5.5 - Ensaio com PS Castanho

Analizando as figuras 5.3, 5.4 e 5.5 verifica-se que a intensidade máxima dos picos varia em função da cor superficial da amostra a identificar. Verifica-se na figura 5.3 que o PS vermelho apresenta um pico máximo de aproximadamente 1Volt, enquanto que o PS cinzento presente na figura 5.4 apresenta um pico de 0.5V para o mesmo comprimento de onda, enquanto que o PS castanho presente na 5.5 apresenta um pico máximo de 0,25 mantendo todas as condições de ensaio. Verifica-se porém que a forma do sinal, isto é picos e vales, mantem a proporção apenas diminui ou aumenta a sua intensidade em função da cor superficial.

Para descartar a possibilidade de ser um fenómeno apenas do PS foi necessário averiguar o fenómeno da atenuação da intensidade consoante a cor com outro material. Embora o PLA não faça parte da família de polímeros comerciais era facilmente produzido uma amostra por Impressão 3D variando a cor do filamento.

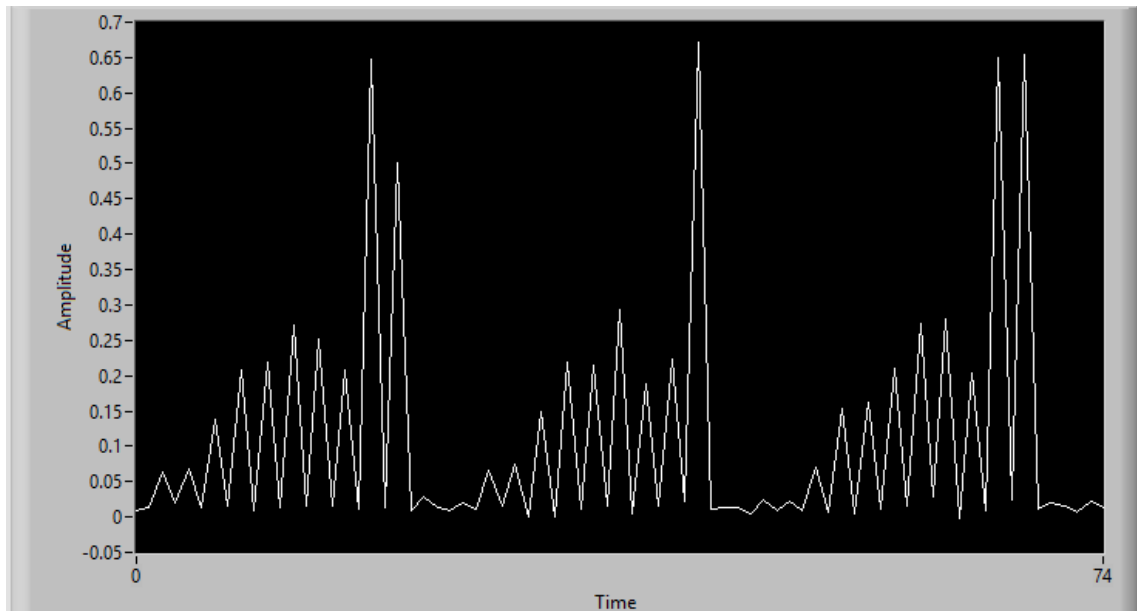


Figura 5.6 - Ensaio com PLA azul

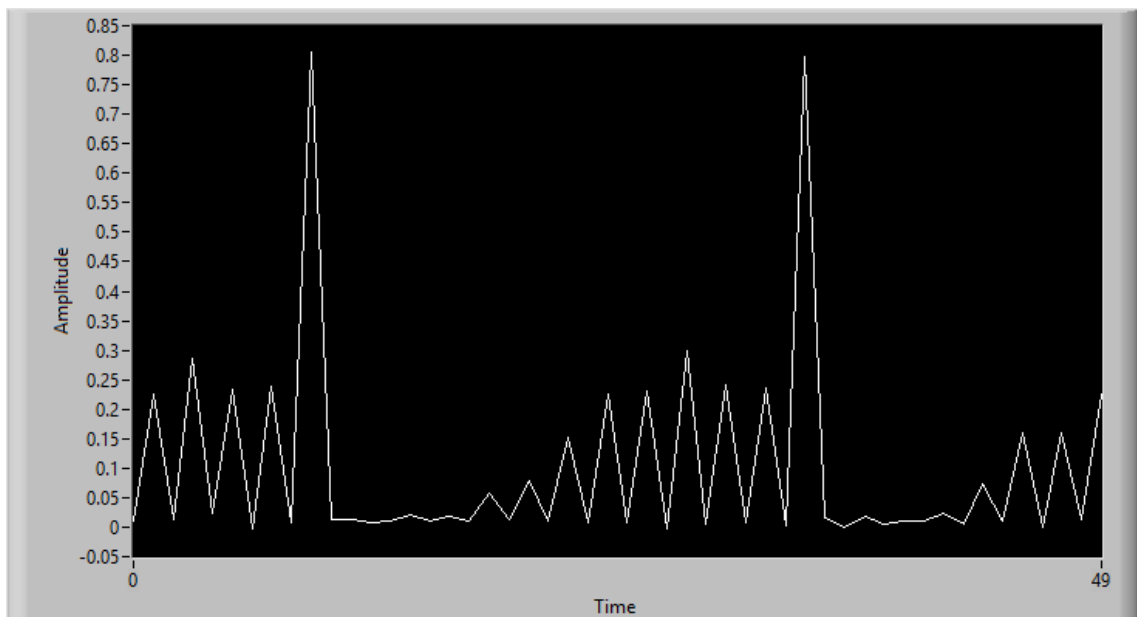


Figura 5.7 – Ensaio com PLA laranja

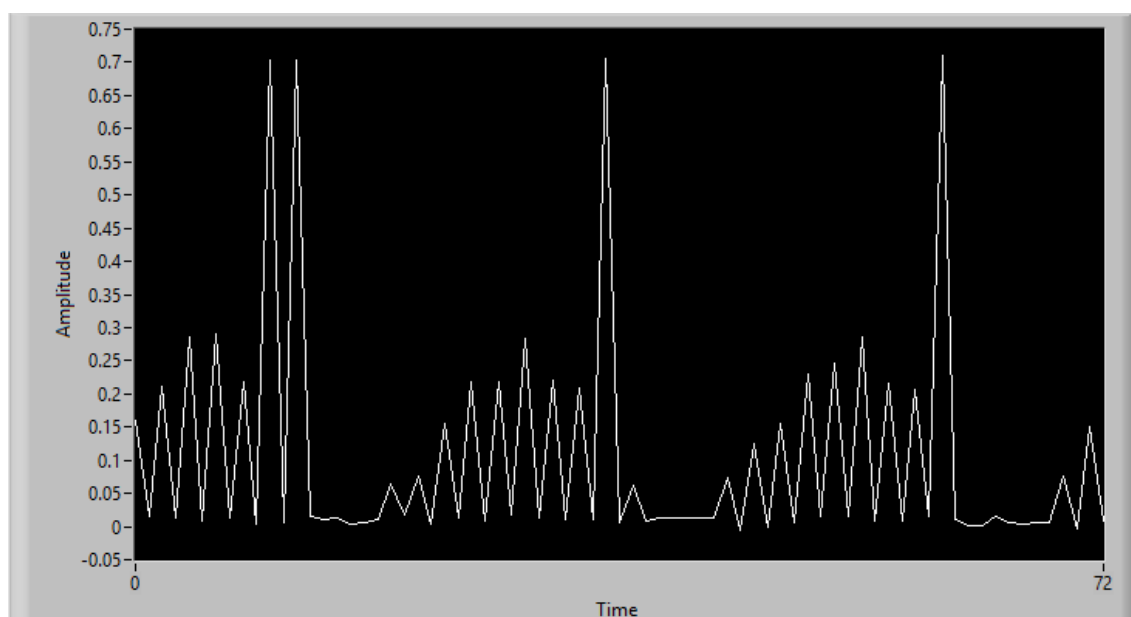


Figura 5.8 - Ensaio com PLA verde

Observando as figuras 5.6, 5.7 e 5.8 conclui-se que o fenómeno da atenuação da intensidade consoante a cor superficial se verifica também no PLA. Onde o PLA azul na figura 5.6 apresenta uma intensidade máxima de 0,65 V, no PLA laranja, figura 5.7, a intensidade é de 0,8V e no PLA verde, figura 5.8, é de 0,7V. O pico parasita que aparece em alguns ensaios deve-se ao comprimento de onda máximo captado pelo fotodíodo como dito acima.

Verifica-se também que as cores mais perto no espectro em relação ao Infravermelho vermelho emitem com maior intensidade. Na figura 5.9 podemos observar quais as cores mais perto do infravermelho. Ao analisar a figura 5.6, 5.7 e 5.8 verificamos a veracidade desta afirmação. Podemos observar também que nos ensaios com PS nas figuras 5.3, 5.4, 5.5 o PS vermelho apresenta maior amplitude confirmando esta afirmação.

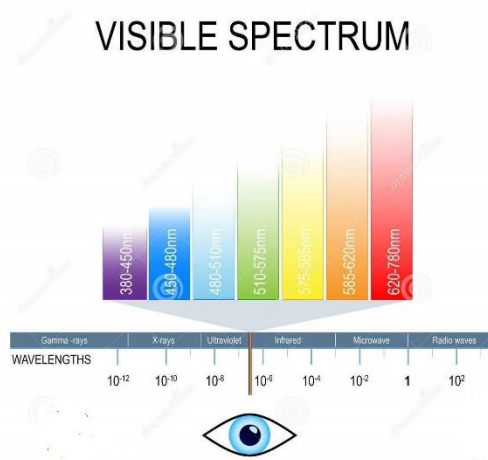


Figura 5.9 – Proximidade das cores do Espectro visível ao infravermelho

A amplitude do sinal também varia consoante a espessura do material. Quando maior for a espessura maior a sua absorção e por isso menos reflete captando um sinal com menor amplitude, mas com a mesma forma espectral.

5.5 – Ensaios aos Polímeros e Comentários

PET

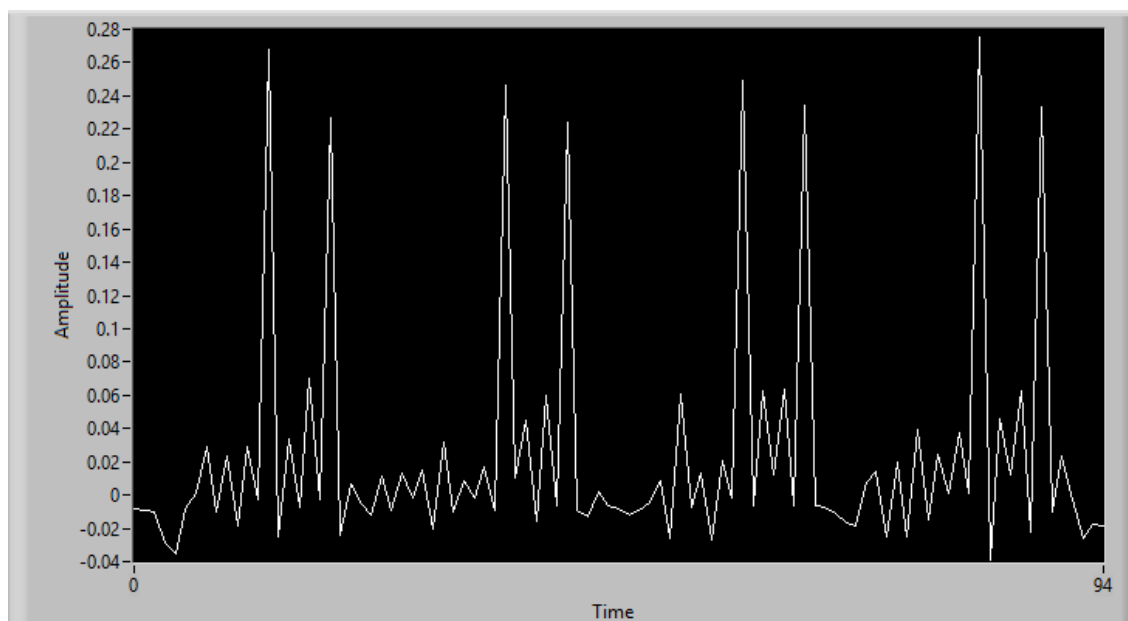


Figura 5.10 – Ensaio Realizado com PET – Amostra 20

Nos ensaios com PET verificou-se que o material apresentava dois picos de tensão máxima aproximadamente nivelados nos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm e de 1900 a 1990 nm, que correspondem ao 5º LED, LMS16 e 8º LED, LMS19. Significa que o material absorve em todos os comprimentos de onda exceto onde apresenta os picos de reflexão. Na figura 5.10 verifica-se ainda que a forma de pico intenso, seguido de dois picos fracos e outro intenso não se verifica em nenhum outro material, permitindo assim a sua rápida identificação.

A amplitude dos picos mais intensos para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.25Volt.

PEAD

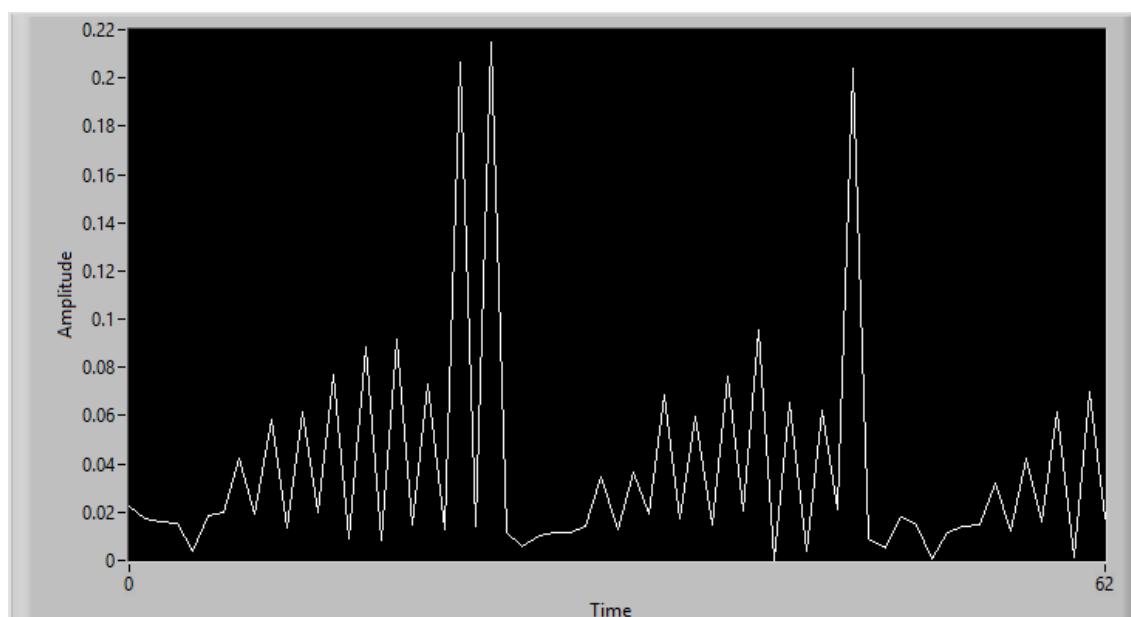


Figura 5.11 - Ensaio Realizado com PEAD – Amostra 3

Nos ensaios com PEAD verificou-se que o material apresentava os picos todos aproximadamente nivelados onde apresentava um pico de tensão do dobro da amplitude dos restantes situada no 8º LED, LMS19 que corresponde intervalo de comprimentos de onda de 1900 a 1990 nm. Na figura 5.11 verifica-se a diferença da amplitude do pico mais intenso de tensão para os restantes, esta amplitude para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.2 Volt.

PVC

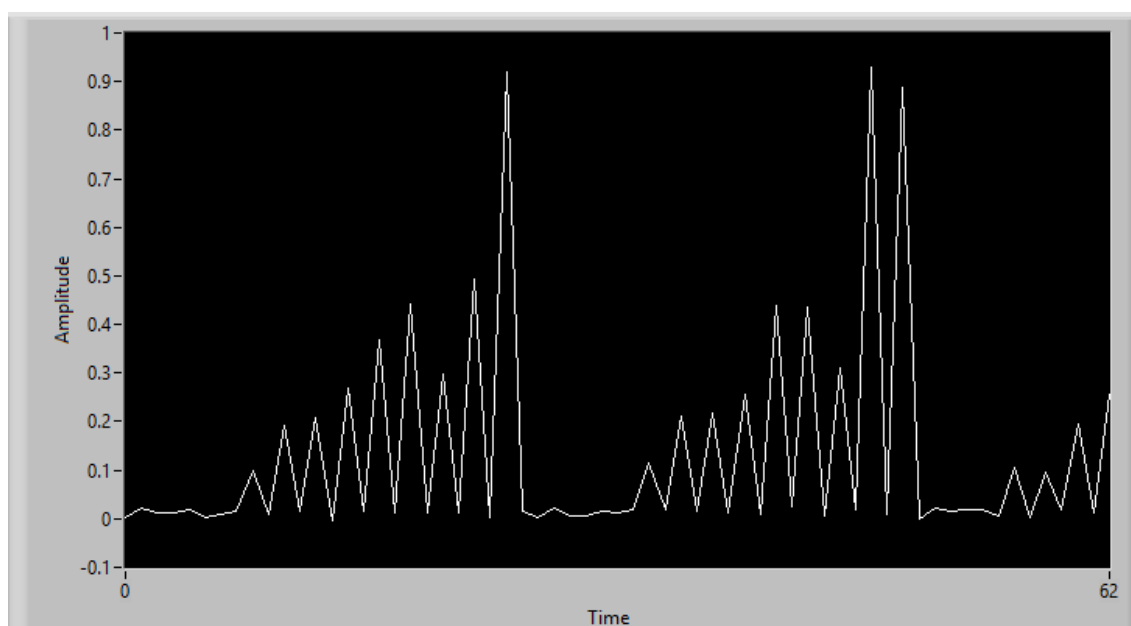


Figura 5.12 - Ensaio Realizado com PVC – Amostra 14

Nos ensaios com PVC verificou-se que o material apresentava quatro picos de tensão com interesse em analisar. Na figura 5.12 verifica-se que a forma de dois picos nivelados de metade da amplitude do pico mais intenso, seguido de um pico menos intenso e dois picos intensos nivelados de elevada amplitude não se verifica em nenhum outro material, permitindo assim a sua rápida identificação. Estes picos verificam-se no 5º e 6º LED, LMS16 e LMS17 e no 8º e 9º LED, LMS19 e LMS20 que correspondem aos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm, 1700 a 1790 nm, 1900 a 1990 nm e 2000 a 2090 nm respetivamente.

A amplitude do pico mais intenso para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.9Volt.

PEBD

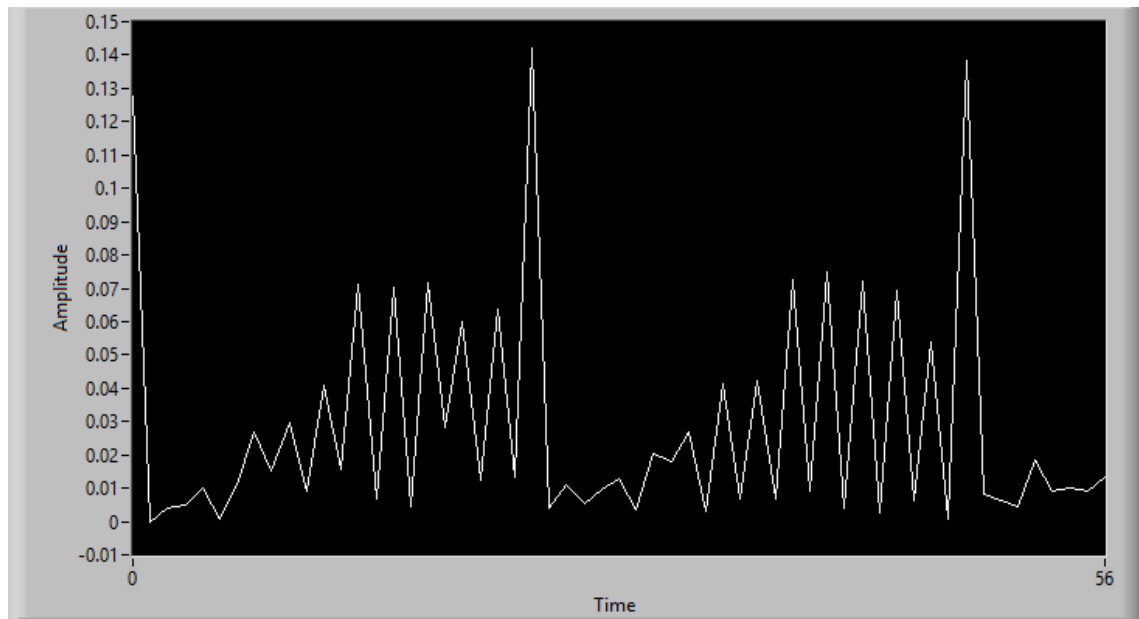


Figura 5.13 - Ensaio Realizado com PEBD – Amostra 8

Nos ensaios com PEBD verificou-se que o material apresentava um pico de tensão no intervalo de comprimentos de onda 1900 a 1990 nm, que corresponde ao 8º LED, LMS19. Na figura 5.13 verifica-se ainda que a forma do pico intenso onde os outros picos apresentam metade da amplitude do mais intenso. A amplitude do pico mais intenso para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.14 Volt.

PP

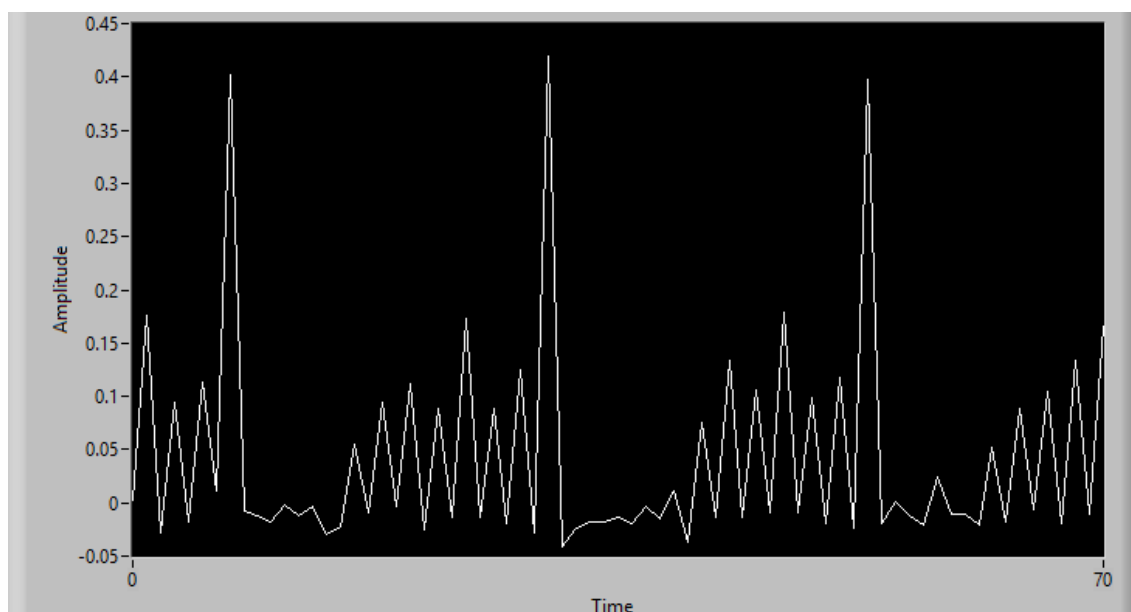


Figura 5.14 - Ensaio Realizado com PP – Amostra 5

Nos ensaios com PP verificou-se que o material apresentava dois picos de tensão com interesse em analisar. Na figura 5.14 verifica-se que a forma de pico de metade da intensidade do maior, seguido de dois picos nivelados de menor intensidade do pico mais intenso, seguido do máximo permite identificar o material não se verifica em nenhum outro material, permitindo assim a sua rápida identificação.

Estes picos verificam-se no 5º e 8º LED, LMS16 e LMS19 que correspondem aos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm e 1900 a 1990 nm respetivamente.

A amplitude do pico mais intenso para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.4 Volt.

PS

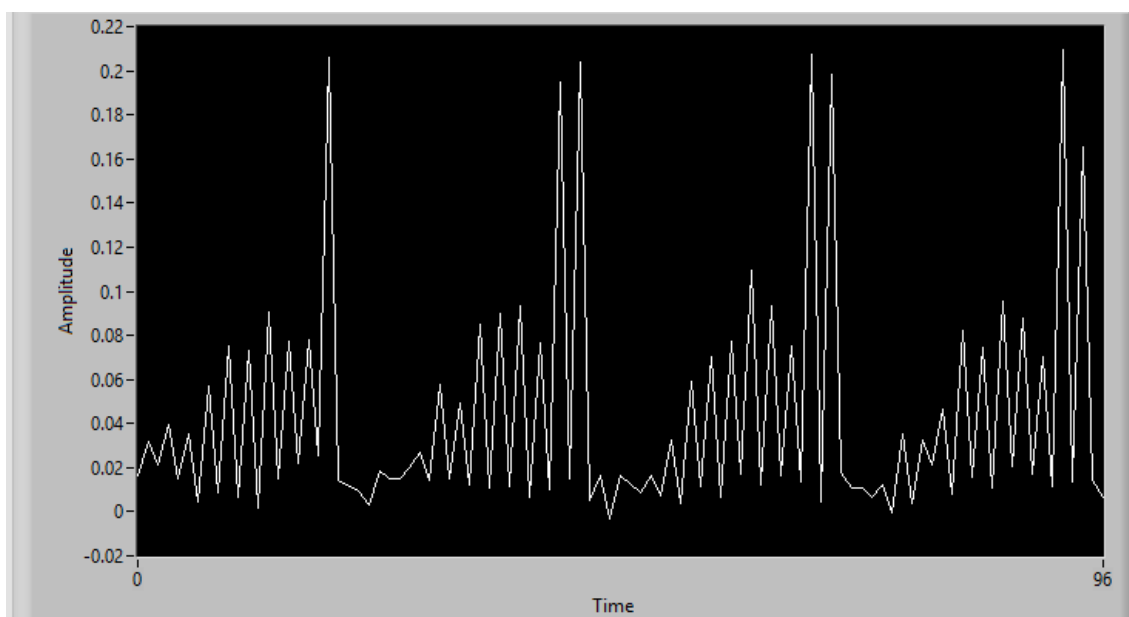


Figura 5.15 - Ensaio Realizado com PS – Amostra 6

Nos ensaios com PS verificou-se que o material apresentava dois picos de tensão que corresponde ao 7º e 8º LED, LMS 18 e LMS19 nos intervalos de comprimentos de onda 1800 a 1890 e 1900 a 1990 nm. Na figura 5.15 verifica-se ainda que a forma de dois picos intensos e os outros picos apresentam metade da amplitude do mais intenso. A amplitude do pico mais intenso para as condições de ensaio com 2cm de distância de caminho ótico era de aproximadamente 0.2 Volt.

5.6 – Síntese do Capítulo

Neste capítulo efetua-se a caracterização das amostras, o procedimento experimental é descrito e realizam-se ensaios do protótipo experimental. Conclui-se que o protótipo baseado em LED é capaz de realizar a correta identificação dos polímeros, garantindo repetibilidade nos ensaios.



6 – CONCLUSÕES, DIFICULDADES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

6.1 – Conclusões

Para as minhas condições experimentais de 2cm de distância entre o fotodíodo e a amostra e entre a emissão e amostra.

A distinção no PET pode ser realizada graças aos dois picos de tensão máxima nos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm e de 1900 a 1990 nm. A amplitude máxima dos picos é de 0.25 V e a forma de pico intenso, seguido de dois picos fracos e outro intenso não se verifica em nenhum outro material, permitindo assim a sua rápida identificação.

A distinção de PEAD é efetua-se graças a apresentar um pico no máximo intervalo de comprimentos de onda de 1900 a 1990 nm sendo que os restantes apresentam metade da amplitude e corresponde. o pico máximo era de aproximadamente 0.2 Volt.

O PVC distingue-se graças aos seus quatro picos de tensão nivelados dois a dois. Dois picos de metade da amplitude dos outros dois mais intensos, que correspondem aos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm, 1700 a 1790 nm, 1900 a 1990 nm e 2000 a 2090 nm respetivamente. A amplitude do pico mais intenso é de 0.9Volt.

O PEBD DISTINGUE-SE apresenta um pico de tensão no intervalo de comprimentos de onda 1900 a 1990 nm, onde os restantes picos apresentam metade da amplitude do mais intenso. A amplitude do pico é 0.14 Volt.

O PP distingue-se devido a apresentar dois picos de tensão com interesse em analisar, que correspondem aos intervalos de comprimentos de onda de 1600 a 1690 nm e 1900 a 1990 nm.

Onde o primeiro pico apresenta metade da amplitude do segundo que é o mais intenso, e com dois picos de fraca amplitude entre eles. A amplitude do pico mais intenso 0.4 Volt.

O PS distingue-se devido aos dois picos de tensão que apresenta nos intervalos de comprimentos de onda 1800 a 1890 e 1900 a 1990 nm. A forma de dois picos intensos onde os restantes apresentam metade da amplitude do mais intenso. A amplitude do pico mais intenso é de 0.2 Volt.

Conclui-se que para a distinção dos diferentes polímeros é importante analisar o comprimento de onda onde ocorrem os picos de reflexão, mas também é importante analisar a forma do sinal e a sequência dos picos para distinguir os diferentes materiais. A amplitude do pico mais intenso do sinal captado também é bastante importante para a distinção dos materiais dando um indicador da refletância do material.

Conclui-se que a abordagem seguida é capaz de detetar e diferenciar os polímeros com sucesso. Verifica-se que os ensaios apresentam boa repetibilidade se as condições de distância do caminho ótico, temperatura ambiente e dos componentes óticos e ruído se mantiverem constantes. Verifica-se também a influencia das cores e da espessura na amplitude do sinal captado.

Conclui-se ainda que quando a distância entre a amostra -emissão e amostra-fotodíodo aumentam, a amplitude (Intensidade) do sinal capturado no fotodíodo diminui, mas é de salientar que o sinal mantém a forma, proporcionalidade e os máximos e mínimos. Verifica-se que a intensidade maxima dos picos varia em função da cor superficial da amostra a identificar. Verifica-se porem que a forma do sinal, isto é picos e vales, mantem a porporção apenas diminui ou aumenta a sua intensidade em função da cor superficial. Verifica-se também que as cores mais perto no espectro em relação ao Infravermelho vermelho emitem com maior intensidade. A amplitude do sinal também varia consoante a espessura do material. Quando maior for a espessura maior a sua absorção e por isso menos reflete captando um sinal com menor amplitude, mas com a mesma forma espectral.

6.2 – Dificuldades na execução do Projeto

As principais barreiras para a idealização e prototipagem de um equipamento que consiga distinguir os diferentes tipos de polímeros foram o elevado custo dos equipamentos e dos seus componentes devido aos materiais utilizados, não ser possível a simulação das respostas dos circuitos dos fotodíodos, a falta de investigação dos equipamentos disponíveis no mercado onde o conhecimento se encontra apenas em poucas empresas especializadas que protegem

os seus desenvolvimentos através de caixas seladas e lacradas onde a manutenção tem que ser obrigatoriamente na marca e caso a caixa seja aberta o cliente perde as atualizações e garantia e isso afugenta qualquer tentativa de engenharia inversa. Existem inúmeros estudos de avaliação de equipamentos já feitos para ver a correta verificação, velocidades, entre outros, mas nenhum que explique detalhadamente os circuitos elétricos, a aquisição do sinal, os códigos e os métodos de filtragem e fotodíodos utilizados.

6.3 – Propostas para Desenvolvimentos Futuros

Numa primeira abordagem poderia ser feito um estudo mais intensivo das capacidades do equipamento desenvolvido, realizar mais ensaios e medir os tempos de identificação, utilizar todos os fotodíodos e aplicar alguns tratamentos aos dados, tais como a 1ª derivada.

À posteriori poderia se realizar uma montagem com uma PCB que suporte os três fotodíodos com filtro de Fabry-Pérot em simultâneo, visto que a atual apenas permite um de cada vez. Nesta placa iríamos em simultâneo abarcar uma maior região espectral e devido a sobreposição dos fotodíodos e iria-se obter uma dupla verificação naqueles sítios onde ocorre a sobreposição.

Tabela 6.1 – Fotodíodos da possível solução

| Modelo do Fotodíodo | Min | Max |
|---------------------|------|------|
| C13272_02 | 1350 | 1650 |
| C14272 | 1550 | 1850 |
| C14273* | 1750 | 2150 |

*Lançado para o mercado durante a realização da minha dissertação

Outra opção para distinguir polímeros, mas que iria implicar um custo mais elevado baseia-se em espectrómetros com arranjos de fotodíodos lineares. Algumas vezes, têm a característica peculiar de incorporarem aplicações desnecessárias e, ao mesmo tempo, não poderem ser aplicados e customizados a sistemas mais simples de interesse para o utilizador. Este problema ocorre porque estes arranjos lineares de fotodíodos comerciais possuem programas de controlo de difícil acesso que não permite ao usuário adaptá-lo à uma aplicação específica. Portanto, por estes aspetos, a aplicação de um espectrómetro multicanal com um arranjo de fotodíodos é particularmente recomendada no estudo de sistemas com sinais transientes e na diferenciação de polímeros e compostos que absorvem em comprimentos de onda bastante próximos.

A imagem hiperespectral é nos dias de hoje a solução para detetar os polímeros e garantir o posicionamento do material para posterior ejeção, permite uma análise multimaterial em simultâneo. A hiperespectroscopia é a união feliz entre a espectroscopia e o processamento de imagens. O caso mais simples é utilizar uma câmara a cores (com três sensores de imagem RGB ou um sensor com filtro de cor Bayer) que oferece uma imagem proveniente de três canais de cor de abrangente comprimento de onda de vermelho, verde e azul. A desvantagem é que esses canais apresentam resolução espectral relativamente baixa.

O sistema de imagem espectral mais utilizado na indústria funciona com apenas um sensor e um filtro sintonizável com comprimento de onda estreito que é colocado no caminho ótico entre o sensor e a mostra para seleccionar uma frequência. Também pode funcionar como um scanner de varrimento linear. Para cada pixel em cada linha, o espectro é capturado e armazenado. Este sinal tem alta resolução espacial e, ao mesmo tempo, alta resolução espectral. Os dados medidos das coordenadas X e Y e dos componentes de radiação em determinadas frequências estão localizados num cubo de dados tridimensional

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Plastics Europe. Annual Report PlasticsEurope 2018. *Plast Annu Rev* 2017;15:28–1.
- [2] Singh N, Hui D, Singh R, Ahuja IPS, Feo L, Fraternali F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos Part B Eng* 2017;115:409–22.
- [3] Spinacé, M., Paoli M. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim Nova* 2005;28:65–72.
- [4] Pinto F, Costa P, Gulyurtlu I, Cabrita I. Pyrolysis of plastic wastes. Effect of plastic waste composition on product yield. *J Anal Appl Pyrolysis* 1999;51:39–55.
- [5] ONU. Beat Plastic Polution 2018.
- [6] Tartakowski Z. Recycling of packaging multilayer films: New materials for technical products. *Resour Conserv Recycl* 2010;55:167–70. doi:10.1016/j.resconrec.2010.09.004.
- [7] Carvalho T, Durão F, Ferreira C. Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant. *Waste Manag* 2010;30:2209–15. doi:10.1016/j.wasman.2010.05.023.
- [8] Sánchez-Soto M, Rossa A, Sánchez AJ, Gámez-Pérez J. Blends of HDPE wastes: Study of the properties. *Waste Manag* 2008;28:2565–73. doi:10.1016/j.wasman.2007.10.010.
- [9] Rudolph N, Kiesel R, Aumnate C. Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological, and Technical. 2017.
- [10] Daborn GR, Derry R. Cryogenic communiton in scrap recycling. *Resour Conserv Recycl* 1988;1:49–63. doi:10.1016/0921-3449(88)90007-9.
- [11] Stevens ES. Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics. *J Chem Educ* 2002;79:1072. doi:10.1021/ed079p1072.1.
- [12] Harper C a., Petrie EM. Plastics materials and processes- A concise encyclopedia. *IEEE Electr Insul Mag* 2003;20:442. doi:10.1109/MEI.2004.1307101.
- [13] Raymond J E. Plastics recycling: products and processes. Hanser Publ 1992.
- [14] Scott G. 'Green' polymers. *Polym Degrad Stab* 2000;68:1–7. doi:10.1016/S0141-3910(99)00182-2.
- [15] Mano EB, Mendes LC. Introdução a Polímeros 2004:208. doi:04-0197.
- [16] Santos L. Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Selectiva 2009:1–150.
- [17] Osswald T, Baur E, Brinkmann S, Oberbach K, Schmachtenberg E. International plastics handbook : the resource for plastics engineers. Hanser Publ 2006:902.
- [18] Coldro L, Gasparino B, Queiroz G. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correcta. *Polímeros Ciência e Tecnol* 2008;18:119–25.

- [19] Rosato D V., Rosato MG, Rosato D V. Concise Encyclopedia of Plastics. Kluwer Acad Publ 2000. doi:10.1007/978-1-4615-4579-8.
- [20] Recoup. <http://www.recoup.org/> n.d.
- [21] Castro A. Mecanismos de Decomposição Pirolítica de Resíduos com PVC com vista à sua Valorização. 2013.
- [22] Leidner J. Plastic Waste: Recovery of Economic Value. Marcel Dekker; 1981.
- [23] ASTM D 5033. ASTM D5033: Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics. 2000:6.
- [24] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste Manag 2009;29:2625–43. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [25] Sadat-Shojai M, Bakhshandeh GR. Recycling of PVC wastes. Polym Degrad Stab 2011;96:404–15. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.001.
- [26] Kumar S, Panda AK, Singh RK. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. Resour Conserv Recycl 2011;55:893–910. doi:10.1016/j.resconrec.2011.05.005.
- [27] Yu J, Sun L, Ma C, Qiao Y, Yao H. Thermal degradation of PVC: A review. Waste Manag 2016;48:300–14. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.041.
- [28] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. Prog Energy Combust Sci 2010;36:103–29. doi:10.1016/j.pecs.2009.09.001.
- [29] Mastellone ML. Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors. Dep Chem Eng 1999.
- [30] Plastivida. <http://www.plastivida.org.br> 2009.
- [31] Dirks E. Energy recovery from plastic waste in waste incineration plants. Recycl Recover Plast 1996;746–69.
- [32] Subramanian PM. Plastics recycling and waste management in the US. Resour Conserv Recycl 2000;28:253–63.
- [33] Haferkamp H, Burmester I, Engel K. Laser-aided material Identification for the waste sorting process. Subst Detect Syst 1994;2092.
- [34] U. S. Environmental Protection Agency. Plastic Wastes: Management Control Recycling and Disposal. Noyes Data Corp 1991:240–50.
- [35] Dinger P. Automated sorting for mixed plastics. Biocycle 1992;33:79–80.
- [36] Mapleston P. Polymer Dyes May Permit Automatic Scrap Sorting. ModernPlastics Encycl 1992;69.
- [37] Benetti C. Estudo in-vitro dos efeitos do laser Er, Cr:YSGG em tecido ósseo por espectroscopia ATR-FTIR. Universidade de São Paulo, 2010.
- [38] Thermo N. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2011.

-
- [39] Speight JG. Handbook of Petroleum Analysis. New York : John Wiley & Sons, Inc; 2001.
- [40] Speight JG. The Chemistry and Technology of Petroleum. Third Edit. New York : Marcel Dekker, Inc; 1999.
- [41] OceanOptics. Plastic Recycling with NIR Spectroscopy 2016. <https://oceanoptics.com/plastic-recycling-nir-spectroscopy/>.
- [42] Metrohm. NIR Spectroscopy : A guide to near-infrared spectroscopic analysis of industrial manufacturing processes. Monograph 2013:1–46. doi:8.108.5026EN – 2013-02.
- [43] Bruno EA. Automated Sorting of Plastics for Recycling. Press 2000:3–16.
- [44] LED Microsensor NT. LED_Spectra 2017.
- [45] Zeiss Campus - Florida State University. Halogen-tungsten lamp spectrum n.d. <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/tungstenhalogen.html>.
- [46] Solid State Division - Hamamatsu Photonics. MEMS-FPI spectrum sensor. 2017.
- [47] Lin T-Y, Green RJ, O'Connor PB. A low noise single-transistor transimpedance preamplifier for Fourier-transform mass spectrometry using a T feedback network. Am Inst Phys 2012. doi:10.1063/1.4751851.
- [48] He M, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, Luo S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. Int J Hydrogen Energy 2009;34:1342 – 1348.
- [49] Romão W, Spinacé M, Paoli M. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. Polímeros Ciência e Tecnol 2009;19:121–32.
- [50] Murata K, Hirano Y, Sakata Y, Uddin A. Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers. J Ana Lytical Appl Pyrolysis 2002;65:71–90.
- [51] Ali M, Siddiqui M. Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum. J Anal Appl Pyrolysis Pyrolysis 2005;74:281–9.
- [52] Martins A, Diniz J, Stahl J, Cardoso A. Caracterização dos Produtos Líquidos e do Carvão da Pirólise de Serragem de Eucalipto. Quim Nova 2007;30:873–8.
- [53] Mishra N, Das G, Ansaldo A, Genovese A, Malerba M, Povia M, et al. Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. J Anal Appl Pyrolysis 2012;94:91–8.
- [54] Adrados A, Marco I, Caballero B, López A, Laresgoiti M, Torres A. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste. Waste Manag 2012;32:826 – 832.
- [55] López A, Marco I, Caballero B, Laresgoiti M, Adrados A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. Fuel Process Technol 2010;92:253–60.
- [56] Seo D, Park S, Hwang J, Yu T. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. J Anal Appl Pyrolysis 2010;89:66 – 73.
-

- [57] Lee K, Shin D. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Manag* 2007;27:168–176.
- [58] Cheung K, Lee K, Lam K, Chan T, Lee C, Hui C. Operation strategy for multistage pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2011;91:165–182.
- [59] Slapak M, Kasteren J, Drinkenburg A. Determination of the pyrolytic degradation kinetics of virgin-PVC and PVC-waste by analytical and computational methods. *Comput Theor Polym Sci* 2000;10:481–9.
- [60] Bhaskar T, Tanabe M, Muto A, Sakata Y, Liu C, Chen M, et al. Analysis of chlorine distribution in the pyrolysis products of poly(vinylidene chloride) mixed with polyethylene, polypropylene or polystyrene. *Polym Degrad Stab* 2005;89:38–42.
- [61] López A, Marco I, Caballero B, Adrados A, Laresgoiti M. Empiric model for the prediction of packaging waste pyrolysis yields. *Appl Energy* 2012;98:524–32.
- [62] Day M, Cooney J, MacKinnon M. Degradation of contaminated plastics: a kinetic study. *Polym Degrad Stab* 1995;48:341–9.
- [63] Sánchez C. Tecnologia da Gaseificação. *Fac Eng Mecânica, Dep Eng Térmica e Fluidos* 2004.
- [64] Juniper. *Pyrolysis & Gasification of Waste: a Worldwide Technology & Business Review*. Technol Process Juniper Consult Serv Ltd 2001;2.
- [65] Castro, A. Castro, F. Vilarinho C. Gasificação e Pirólise de Resíduos. *Valorização de Resíduos* 2010;15:25–8.
- [66] BREF – Waste Incineration. *Eur Comm* 2006.
- [67] Porteous A. Energy from waste incineration — a state of the art emissions review with an emphasis on public acceptability. *Appl Energy* 2001;70:157–167.
- [68] Puna J, Baptista B. Gestão Integrada de Resíduos Sólidos Urbanos - Perspectiva Ambiental e Económicoenergética. *Quim Nova* 2008;31:645–54.
- [69] Coltro L, Gasparino B, Queiroz G. Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correta. *Polímeros Ciência e Tecnol* 2008;18:119–25.
- [70] Morris M, Waldheim L. Energy recovery from solid waste fuels using advanced gasification technology. *Waste Manag* 1998;18:557–64.
- [71] Jarungthammachote, S. Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy* 2007;32:1660–1669.
- [72] Júnior F, Holanda M. O PVC: Características técnicas, vantagens e relação com o meio ambiente. *II Sem. Nac. ciência e Tecnol. do IFPE*, 2011.
- [73] Mazzer C, Cavalcanti O. Introdução à gestão ambiental de resíduos. *Infarma* 2004;16:11–2.
- [74] Oh S, Kwonb W, Kim S. Dehydrochlorination characteristics of waste PVC wires by thermal decomposition. *J Ind Eng Chem* 2009;15:438–41.

- [75] Miskolczi N, Bartha L, Angyal A. Pyrolysis of Polyvinyl Chloride (PVC)-Containing Mixed Plastic Wastes for Recovery of Hydrocarbons. *Energy Fuel* 2009;23:2743–2749.
- [76] Porteous A. Why energy from waste incineration is an essential component of environmentally responsible waste management. *Waste Manag* 2005;25:451–459.
- [77] Braun D. Recycling of PVC. *Prog Polym Sci* 2002;27:2171 – 2195.
- [78] Williams E, Williams P. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *J Anal Appl Pyrolysis* 1997:347–63.
- [79] Reis C. Co-Incinceração. SCT - Soc Tecnol e Ciência 2008:<https://pt.scribd.com/document/9839809/Co-Incinera>.
- [80] Ferrara G, Meloy TP. Low dense media process: a new process for low density solid separation. *Powder Technol* 1999;103:151–5.
- [81] Atland BL. Optimization of the High-Pressure, Near-Critical Liquid- Based Microsortation of Recyclable Post-Consumer Plastics. *Resour Conserv Recycl* 1995;15.
- [82] Agante E, Carvalho MT, Durão F. Separação de plásticos provenientes dos eco-pontos por separação gravítica e flutuação por espumas. 8ª Conferência Nac Ambient 2004.
- [83] Dodbiba G, Sadaki J, Okaya K, Shibayama A, Fujita T. The use of air tabling and triboelectric separation for separating a mixture of three plastics. *Min Eng* 2005;18(15):1350–60.
- [84] Bendimerad S, Tilmatine A, Ziane M, Dascalescu L. Plastic wastes recovery using free-fall tribo electric separator. *Int J Env Stud* 2009;66(5):529–38.
- [85] Xiao C, Laurence A, Biddle MB. Electrostatic separation and recovery of mixed plastics. In: Society of Plastics Engineers (SPE). *Recycl. Conf.*, Dearborn, Michigan (US): 1999.
- [86] European Commission. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. *Eur Comm Website* 2018;SWD(2018):1–18. doi:10.1021/acs.est.7b02368.
- [87] Chagas I. Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação do Teor de Água no Álcool Combustível e do Teor de Etanol na Gasolina. 2006.
- [88] Skoog DA, LEARY JJ. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders Coll Publ 1992.
- [89] Saito M, Furukawa H. No Title. *Appl Phys Lett* 2001;79.
- [90] Morimoto S, McClure WF, Stanfield DL. Hand-Held NIR Spectrometry: Part I: And Instrument Based upon Gap-Second Derivative Theory. *Appl Spectrosc* 2001;55:182–9.
- [91] Malinen J, Kansakoski M, Rikola R, Eddison CG. LED based NIR spectrometer module for hand-held and process analyser applications. *Sens Actuators B* 1998;51:220–4.
- [92] Guchardi R, Pasquini C. Espectroscopia no Infravermelho Próximo com o Uso de Filtro Óptico-Acústico Sintonizável: Instrumentação e Aplicações. Instituto de Química – Unicamp, 2001.
- [93] Pasquini C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J Brazilian Chem Soc* 2003;14:198–219.

- [94] Weyer LG. Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. Appl Spectrosc Rev 1985;21:1–43.

ANEXOS

Anexo 1 - Materiais Poliméricos, Termoendurecíveis, Elastómeros e Fibras**Materiais Poliméricos**

Recorrendo à etimologia, a palavra Polímero resulta da fusão de duas palavras gregas: *poly* (de significado “muitos”) e *mero* (de significado “partes”) o que conduz à pressuposição que diversas unidades estruturais menores (monómeros) formam um todo, a macromolécula. Os monómeros são moléculas de baixa massa molecular em que através de reações de polimerização, vêm a gerar a macromolécula polimérica. Estes encontram-se ligados entre si por ligações covalentes que se repetem ao longo da cadeia, tal como ilustra a **Figura 2.1**.

Estas unidades estruturais repetitivas são também chamadas de mero. O número de unidades estruturais repetidas que se podem verificar na estrutura de uma macromolécula, é chamado grau de polimerização.

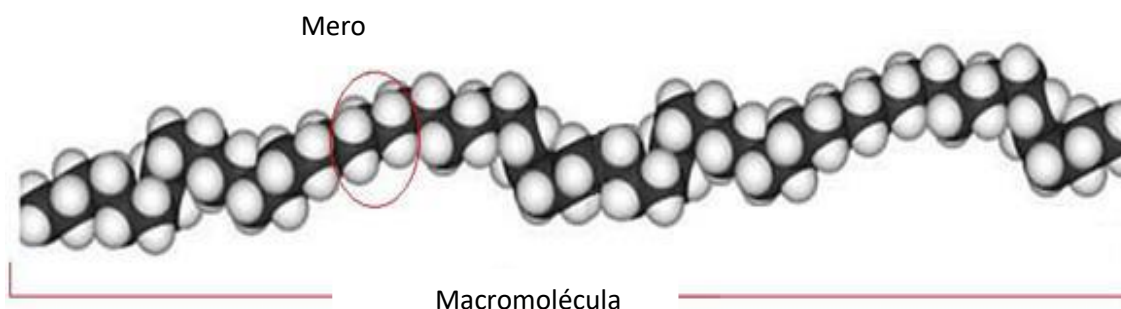


Figura 2.1 - Representação esquemática do mero e da macromolécula do polímero Polietileno.

Então podemos observar que os Polímeros são moléculas grandes, que compreendem a repetição de monómeros numa única unidade estrutural. Sendo que estes monómeros são ligados por ligações covalentes para formar um polímero. Polímeros têm propriedades físicas e químicas muito diferentes dos seus monómeros. Além disso, estes têm propriedades únicas e podem ser adaptados, dependendo da finalidade pretendida. Estes podem ser de origem natural ou artificial e são baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos. A ligação química entre átomos da cadeia é covalente, enquanto a ligação inter cadeias é fraca, secundária, geralmente dipolar.

Os materiais poliméricos são materiais dotados de uma grande versatilidade, podendo adquirir as mais variadas formas. Podem ser rígidos ou flexíveis, transparentes ou opacos,

resistentes à humidade ou solúveis em água as possibilidades são praticamente infinitas. É um material higiénico e asséptico, bom isolante térmico, é durável e fiável, não corrói, não enferruja e requer menor manutenção do que qualquer outro material tradicional[1, 2].

Os materiais poliméricos quanto às características mecânicas, podem ser classificados em quatro categorias: Termoendurecíveis, Elastómeros, Termoplásticos e Fibras. Esta classificação ocorre de acordo com as mudanças físicas que ocorrem quando os materiais são sujeitos a aquecimento e arrefecimento[3, 4].

Termoendurecíveis

Estes polímeros caracterizam-se pela estabilidade dimensional, elevada dureza e comportamento frágil, porém, são bastante resistentes, muito estáveis a variações de temperatura e são completamente amorfos, isto é, não apresentam estrutura cristalina. Quando fundidos podem ser moldados na forma pretendida e depois de arrefecerem mantêm-se sólidos. Neste processo de aquecimento ocorre uma reação química irreversível que dá origem às reticulações (que formam uma estrutura química rígida tridimensional) então o material não se pode fundir novamente, o reaquecimento promove a decomposição do material antes de atingir a fusão, tornando-se complicada a sua reciclagem [1–4].

Algumas das suas principais características são apresentarem barreiras rotacionais e forças intermoleculares maiores que os elastómeros, maior força coesiva, mesmo abaixo da Temperatura de transição vítrea, apresentam movimentos moleculares de curto alcance (relaxações), que têm papel importante na resposta mecânica do material e apresentam um Módulo de Elasticidade médio aproximado a 10^1 GPa.

Elastómeros

Estes polímeros não são fusíveis, mas apresentam elevada elasticidade (baixo módulo de Young), não sendo rígidos como os Termoendurecíveis. Possuem uma reciclagem complicada devido a incapacidade de fusão.

De entre outras características, pode-se destacar:


- Módulo de Elasticidade baixo: $10^{-2} - 10^0$ GPa.
- Baixa barreira energética rotacional de ligações química;
- Forças intermoleculares fracas;
- Apresenta amorficidade com alta massa molar;
- Presença de ligações cruzadas e emaranhadas que evitam deformação permanente quando estirado;

Fibras

As fibras são materiais finos e longos. Todas as fibras pertencem à família dos polímeros. Estas são classificadas conforme a sua origem, que pode ser natural, artificial ou sintética. Algumas das suas principais características são:

- Alto alinhamento molecular (mono-orientação);
- Em filmes bi orientados, a anisotropia é reduzida quando comparada a material mono-orientado, entretanto, é ainda maior que aquela de filmes isotrópicos;
- Módulo de Elasticidade muito alto: $\sim 10^3$ GPa.

Tabela A1.1 - Símbolos com o código da “Society of Plastics Industry” para os diferentes plásticos de embalagens e respetivas aplicações em embalagem e em produtos reciclado [17,18].

| Símbolo e Polímero | Características | Aplicações | Depois de Reciclado |
|--|---|---|---|
|  PET | Dureza, barreira a gases e humidade, transparência, resistente ao calor. | Filmes de embalagem, engarrafamento PET (refrigerantes, água, vinagre, detergentes e sumos), plásticos de engenharia, brinquedos e outros utensílios domésticos, fitas de embalagem e filamentos para costura de tecidos e tapetes. | Fibras, roupa, filme e folha, tapetes |
|  PEAD | Dureza, rigidez, resistência a químicos e à humidade, permeabilidade a gases, fácil de processar. | Baldes, recipientes de produtos químicos, tais como detergentes domésticos, champô e gel de banho, tanques de combustível, tampas de garrafa e grades porta garrafas. | Garrafas de detergente líquido, champô e óleo de motor, mesas de campismo. |
|  PVC | Versatilidade, transparência, fácil de misturar, dureza, resistente a óleos, gordura e químicos. | Pavimentos, tubagens de água e eletricidade, material isolante de fios elétricos, cortinas de casa de banho, tabuleiros de refeições, capas, soalhos, forros, embalagem de comida, filme e folha, Perfis de janelas. | Caixas elétricas, cabos, cones de tráfico, embalagens, painéis, azulejos e capachos |
|  PEBD | Fácil de processar e de selar, dureza, flexibilidade, barreira à humidade. | Filmes plásticos, sacos de lixo, supermercado, pão e para congelação, embalagens flexíveis, como as garrafas de espremer maionese, mostarda e mel. | Envelopes de remessa, azulejos para o chão, mobília. |
|  PP | Resistência ao calor, a químicos, a gordura e óleo, é versátil, barreira a gases. | Recipientes para guardar alimentos, por exemplo caixas de manteiga e margarina, carpetes, embalagens de biscoitos, de iogurtes e de água mineral, cadeiras, seringas e garrafas de medicina. | Caixas de bateria de automóveis, luzes de sinalização, cabos de bateria, escovas e caixotes |
|  PS | Versatilidade, isolamento, transparência, facilmente moldável. | Aplicações para serviço de comidas descartáveis, caixas de ovos, copos, pratos, talheres, ventiladores de ar, gavetas do frigorífico e grades de ar condicionado. | Termómetros, isolamento térmico, caixas de ovos, utensílios, réguas |
|  OUTROS | Dependendo da resina ou combinação de resinas. | PC: material a imitar madeiras, lentes de óculos, escudo a prova de bala. PU: para-choques. ABS: maçanetas, carcaças de aparelhos, tubos para produtos químicos corrosivos. | Garrafas, Pavimento polimérico a imitar madeira. |

Fluxograma do ciclo dos polímeros de vida dos polímeros

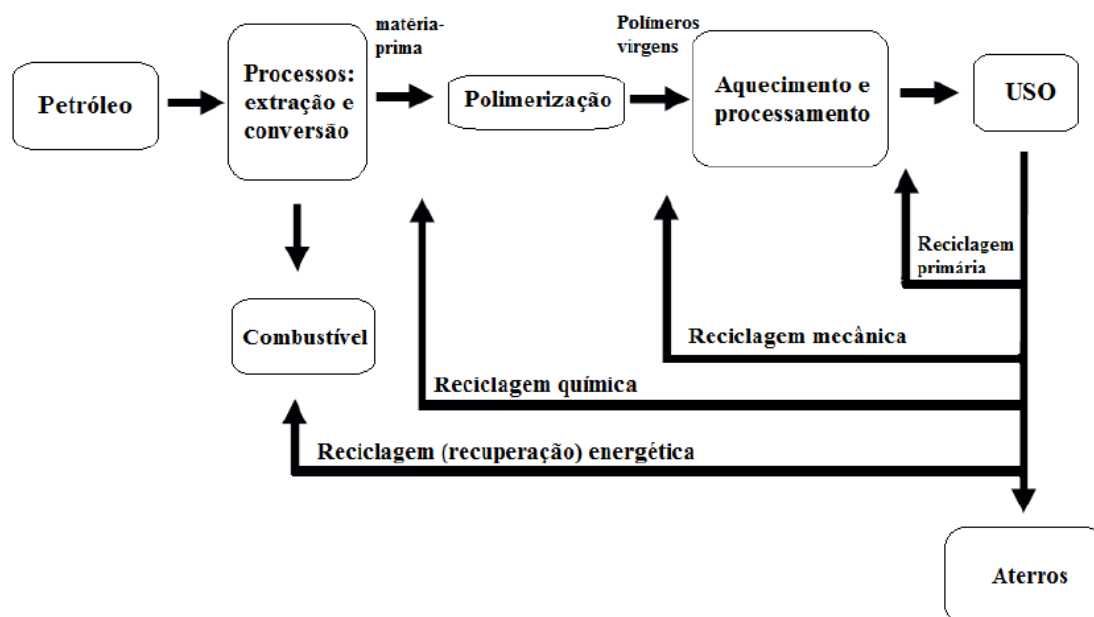


Fig - Produção e rotas de destino dos material polimérico s. [24]

Anexo 2 - Métodos de Reciclagem Química

Os resíduos, tanto industriais como municipais, apresentam um elevado potencial energético, que pode ser aproveitado com recurso a técnicas de valorização, eventualmente culminando com a produção de energia e/ou de combustíveis alternativos [48]. A reciclagem química, também chamada de reciclagem terciária, consiste nos processos tecnológicos de conversão do polímero em matérias-primas básicas para produção de outros polímeros com propriedades iguais as originais [3,48–51]. Este processo consiste na despolimerização por solventes e/ou por processos térmicos (pirólise e gasificação) ou por processos térmicos/catalíticos (pirólise com utilização de catalisadores seletivos e despolimerização catalítica) [3,51]. Neste contexto, a degradação de polímeros permite a transformação dos polímeros, conferindo um novo destino. Desta forma, a degradação de polímeros pode ser encarada como um conjunto de alterações da sua estrutura molecular, de forma lenta e irreversível, responsáveis pela modificação das propriedades físicas e químicas do material polimérico. A principal vantagem da reciclagem química é a possibilidade de tratamento de polímeros heterogêneos contaminados quase sem necessidade de recorrer a um pré-tratamento [24].

A despolimerização de RSP por meios químicos é denominada solvolise e na presença de calor é denominada termólise. Se for realizada na ausência de ar é chamada de pirólise. Se esta for executada em ambientes controlados, então é chamado de gaseificação. A degradação de polímeros na presença de glicol é conhecida como glicólise e a degradação de polímeros na presença de metanol é conhecida como metanólise [26].

Dentro destas técnicas, destacam-se os processos de gasificação e de pirólise, com elevado potencial no que toca à produção de combustíveis alternativos de energia. Apesar de ocuparem um lugar de destaque, por introduzirem a possibilidade de produção de combustíveis alternativos, para além da óbvia vantagem ambiental, o conhecimento acerca destes processos e das reações que lhes são subjacentes continua a ser algo insuficiente, o que, associado à menor experiência prática, tem limitado, de alguma forma, a introdução destas tecnologias no mercado. Em ambas as tecnologias, as características dos produtos de reação obtidos são totalmente influenciadas pela tipologia e constituição do resíduo, assim como pelas condições em que é realizado o ensaio, como a temperatura, a pressão e o tempo de residência no reator.

Pirólise

A palavra pirólise deriva dos termos gregos *piro* que significa “fogo” e *lise* que significa “quebra”, definindo-se assim como quebra através do fogo. A pirólise pode ser descrita como o processo de decomposição por ação do calor. Durante este processo dá-se a rotura da estrutura molecular de um material, por ação de calor, e em ambiente anaeróbico (sem oxigénio) [52]. Os processos de pirólise têm sido bastante aplicados para a valorização e tratamento de resíduos orgânicos, como resíduos agrícolas, pneus inservíveis, lamas de águas residuais e resíduos plásticos [52–56].

A pirólise é uma das tecnologias mais aplicadas na valorização energética, sendo definida como um processo de degradação térmica, que provoca modificações químicas irreversíveis, de tipo endotérmico, sob ação do calor e em total ausência de oxigénio ou qualquer outro agente oxidante [57]. No processo de pirólise, o material orgânico é aquecido em atmosfera inerte. Os produtos resultantes deste processo são óleo, gás e um resíduo rico em carbono, estando as suas percentagens e características dependentes, principalmente, da tipologia de resíduo, da temperatura e do tempo de permanência no reator[58,59]. Os processos que ocorrem a baixa temperatura, geralmente, intensificam a produção de produtos líquidos e os processos a alta temperatura aumentam a geração de produtos gasosos.

O óleo pode ser usado como combustível ou como matéria-prima para a produção de produtos químicos diferentes, enquanto que o gás pode ser utilizado como combustível e/ou para manutenção do próprio reator de pirólise, e por último, os resíduos à base de carbono podem ser queimados como combustível ou eliminados de modo seguro, uma vez que os metais pesados se encontram aqui [54,55,57,60–62].

No final de um processo de pirólise, podem ser obtidos produtos gasosos, líquidos e sólidos, em que as proporções de cada um dependem diretamente do método e de parâmetros operacionais como a temperatura e a pressão. São conhecidos distintos processos de pirólise, independentemente da matéria utilizada.

Na pirólise lenta, termólise lenta, ou também denominada carbonização, pretende-se a maximização da produção de carvão, minimizando os produtos líquidos e gasosos. Realiza-se a pressão atmosférica, com temperaturas que rondam os 500 °C, baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de permanência no interior do reator. Na pirólise rápida e na *flash*, nas quais se obtém principalmente produtos gasosos e líquidos, as condições de pressão são variadas e

as temperaturas de operação mais elevadas, os tempos de residência no reator são muito baixos e o tamanho das partículas tratadas são de tamanho pequeno a pó na pirólise *flash* [63].

Gasificação

A gasificação é um processo de oxidação parcial em que os materiais orgânicos são convertidos numa mistura de compostos energéticos em fase gasosa, tipicamente formada por monóxido de carbono, hidrogénio e metano [64]. Neste processo de conversão termoquímica, o carbono é oxidado através da presença de oxigénio em quantidades inferiores ao estequiometricamente necessário à sua combustão completa [65].

A gasificação pode ser definida como a conversão termoquímica em que a grande maioria do carbono presente é convertido num gás combustível por combustão. No processo de gasificação, a grande maioria do carbono presente é convertido em fase gasosa através de reação de combustão parcial, enriquecida com agente oxidante.

As temperaturas de operação alteram-se face ao agente oxidante utilizado, 900-1100 °C e 1000-1400 °C, quando se utiliza ar e oxigénio, respetivamente. Devido ao fator económico, a gasificação com ar é a mais utilizada, embora deste processo resulte um gás com baixo poder calorífico, 4-6 MJ/Nm³, que contém até 60% de azoto na sua composição, comparativamente com a utilização de oxigénio puro no qual se obtém um gás com maior poder calorífico, 10-18 MJ/Nm³ [64]. O produto de reação obtido com maior relevância é um gás de síntese. Este pode ser utilizado por queima produzindo energia na forma de calor, permitindo equilibrar as necessidades térmicas do processo. Na gasificação, o conteúdo energético dos resíduos é transferido para o gás produzido na forma de energia química, que pode ser aplicada diretamente em motores ou turbinas para a produção de eletricidade.

Resumindo:

Ambos os processos são um processo a altas temperaturas, na qual a estrutura química dos polímeros é praticamente destruída. Eventualmente podem ser adicionados O₂ e H₂.

Onde a Pirólise consiste na quebra das moléculas pela ação do calor na ausência de oxigénio. Este processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processados em refinaria. E a Gaseificação consiste no aquecimento dos plásticos com alimentação de ar ou oxigénio, gerando-se gás contendo monóxido de carbono e hidrogénio.

Tabela A2.1 - Síntese das principais características dos processos de pirólise, gasificação e incineração (adaptado de [66])

| | Pirolise | Gaseificação | Inceneração |
|-----------------------------------|--|---|---|
| Temperatura de Reação (°C) | 250 – 700 | 500 - 1600 | 800 - 1450 |
| Pressão (bar) | 1 | 1 -45 | 1 |
| Atmosfera | Inerte | O ₂ , H ₂ O | AR |
| Rácio Estequiométrico | 0 | <1 | >1 |
| Meio | Não oxidante | Oxidação parcial | Combustão completa oxidativa |
| Produtos Formados | | | |
| Gases | H ₂ , CO, H ₂ O, N ₂ , HxCy | H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂ | CO ₂ , H ₂ O, O ₂ , N ₂ |
| Líquidos | Óleo de pirólise e água | -- | -- |
| Sólidos | Cinzas, coque | Cinzas, escória | Cinzas, escória |

Os produtos de reação obtidos nos processos de incineração, gasificação e pirólise encontram-se representados na Tabela A2.1, sendo indicados os combustíveis potencialmente resultantes destes três processos. As reações de gasificação originam, principalmente, combustíveis gasosos que podem ser utilizados para queima em caldeiras ou turbinas em substituição de outros gases. Por sua vez, do processo de pirólise, resultam fundamentalmente combustíveis líquidos que podem ser utilizados em motores e ainda um resíduo carbonoso, com elevado valor energético.

Anexo 3 - Métodos de Reciclagem Energética ou Quaternária

Quando as tipologias de reciclagem definidas anteriormente não forem processuais ou economicamente viáveis, é possível a compactação e subsequente incineração dos resíduos poliméricos, convertendo a energia química contida nos mesmos em energia calorífica ou elétrica [3,67–69]. Os gases produzidos durante o processo são filtrados e tratados para reduzir o seu impacto ambiental sobre a atmosfera e as cinzas resultantes do processo de incineração são depositadas em aterros sanitários.

Incineração

A incineração é um processo com estágios múltiplos que ocorrem num único reator ou forno, ou seja, a Incineração = Pirólise + Gasificação + Oxidação Térmica [64]. A incineração é utilizada para a destruição da fração orgânica do resíduo mas também para a diminuição do seu volume [70,71], recorrendo à oxidação térmica a altas temperaturas, aproximadamente 900 °C. Esta é aplicada principalmente em resíduos perigosos sejam eles sólidos, líquidos, gasosos ou até mesmo pastosos [72], uma vez que tem a capacidade de eliminar a sua perigosidade e toxicidade [73]. No final da incineração obtém-se, como produto de reação, cinzas, que representam uma pequena parte do volume do resíduo inicial, contribuindo assim para minimizar o problema da sua ocupação espacial e lotação de aterros sanitários.

O produto gasoso obtido, pode conter poeiras e componentes tóxicos, o que obriga a tratamentos de filtragem e de purificação, onerando o processo de incineração. A formação de produtos indesejáveis, como é o caso das dioxinas e furanos, ocorre frequentemente quando se incinera resíduos sólidos urbanos [51,67,72,74–77]. Por fim, a energia calorífica libertada durante o processo de queima, pode ser aproveitada na forma de calor ou conduzida para a produção de eletricidade [78].

Uma variante mais vantajosa do que a incineração, atendendo aos custos associados, é a coincineração. Esta visa o aproveitamento dos fornos das cimenteiras ou cerâmicas para simultaneamente ao processo de produção, queimar os resíduos perigosos, aproveitando-os energeticamente. A grande desvantagem prende-se com a grande variação de temperaturas durante o seu funcionamento, e o desgaste dos filtros, podendo este contribuir para a libertação de gases tóxicos sem tratamento para a atmosfera [79].

A Reciclagem energética deve ser a última opção a ser considerada visto haver apenas recuperação energética existindo destruição completa do material se existir uma tecnologia que reutilize os materiais deve ser a opção escolhida.

Anexo 4 – Principais Métodos de Separação de Material Granulado

As técnicas de separação de material granulado são utilizadas após fragmentação dos resíduos a separar. Neste Estado da Arte serão apenas resumidas as técnicas que são mais utilizadas para a separação eficiente dos polímeros termoplásticos. Para isso é necessário que exista entre eles uma diferença significativa numa dada característica ou propriedade física que os caracteriza, como por exemplo a densidade, o calibre, a forma, a energia superficial ou a rugosidade. Entre as técnicas de separação encontram-se os processos de separação gravítica, que se baseiam na diferença de densidade dos materiais a separar. Estes processos têm geralmente custos de capital e operacionais reduzidos, e são processos amigos do ambiente, se os caudais de água utilizados forem recirculados e reciclados, já que não utilizam reagentes químicos.

Separação Densitária

As técnicas de separação densitária são métodos muito comuns e simples de separar materiais com diferentes densidades. O método consiste em depositar os materiais num tanque cheio de água ou outro líquido, onde os materiais menos densos flutuam e os mais densos vão ao fundo. As densidades dos materiais devem diferir significativamente umas das outras sendo a facilidade e eficiência da separação tanto maiores quanto maior este diferencial. Observando a tabela 2.2. observou-se que alguns plásticos, como PVC e PET possuem densidades muito semelhantes, parcialmente sobrepostas e não podem ser separados pelo sistema normal de flutuação [80]. Este método é utilizado na separação dos polietilenos de baixa e alta densidade e polipropilenos dos restantes plásticos usados em embalagens, usando água como meio. A separação entre si de plásticos mais densos que a água pode ser feita usando uma solução à base de água (por exemplo, solução de cloreto de cálcio, zinco ou magnésio) ou uma suspensão de material finamente moída em água, por exemplo, magnetite ou ferrossilício [80].

Para resolver este problema das densidades muito próximas foram desenvolvidos métodos de flutuação que utilizam líquidos perto do ponto crítico a alta pressão como meio de separação. No ponto crítico, a densidade do fluido é alterada através da variação da pressão [81]. Portanto, diminuindo a pressão em pequenos incrementos, a densidade do líquido também é diminuída em pequenos incrementos [35], assim sendo é possível ajustar a densidade do fluido a um nível intermedio entre dois tipos de plásticos a serem separados, fazendo com que um tipo flutue e o outro afunde[81].

Tabela A4.1 - Densidades Polímeros [81]

| Polímeros | | Intervalo de Densidades [g/cm ³] |
|-----------|--------------------------------|--|
| PP | Polipropileno | 0,90-0,91 |
| PE | Polietileno | 0,916-0,925 |
| PEBD | Polietileno de Baixa densidade | 0,936-0,955 |
| PEAD | Polietileno de alta densidade | 0,956-0,980 |
| PS | Poliestireno | 1,050 – 1,220 |
| PVC | Policloreto de vinil | 1,304 – 1,336 |
| PET | Polietileno de Tereftalato | 1,330 – 1,400 |
| Água | | ≈ 1 |

Flotação por Espumas

Flotação por espuma é outro método possível desenvolvido para a separação de plásticos granulados. A flotação de espuma é uma técnica de separação de misturas que se baseia na diferente reação das partículas, na presença de uma interface ar-água, que depende das propriedades superficiais físico-químicas do material. Neste processo o material granular a separar é colocado num tanque que contém água. Na mistura de partículas e água é adicionada um ou mais reagentes (agentes de molhabilidade, também chamados depressores), para modificar a tensão superficial das partículas de modo a promover a sua adesão seletiva às bolhas de ar. Verifica-se que algumas partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução, o que permite separar os diferentes materiais. As partículas aderem ou não dependendo do tipo de resina, quando aderem os materiais flutuam para a superfície e quando não são afetados pelas bolhas afundam. Os sistemas de recolha na parte superior e inferior do sistema permitem a recolha dos materiais agora separados [35]. O processo de flotação por espumas tem a vantagem de não necessitar de alta tecnologia, sendo que os reagentes usados são produtos de baixo custo, e que geralmente não oferecem qualquer perigo ambiental. Aplicabilidade deste processo tem sido estudada principalmente na separação de PET e PVC, visto que estes têm densidade aproximadamente igual [82]. Tem como desvantagem apenas conseguir diferenciar dois polímeros em cada fase.

Separação Triboelétrica

A separação Triboelétrica é uma separação electrostática que promove o carregamento elétrico das partículas através de fricção e é a técnica mais utilizada para a triagem de misturas

granulares. A separação Tribo elétrica de partículas é um método de separação que se baseia no fenômeno de transferência de carga superficial.

O Tribo-ciclone é um dispositivo que utiliza a força centrífuga para carregar as partículas devido à sua aceleração e fricção contra o revestimento interno do ciclone [83]. Neste separador tribo-elétrico quando os dois materiais se friccionam um contra o outro, geram uma carga nas partículas do material, onde um deles recebe carga positiva e o segundo obtém uma carga negativa. Então, a separação é iniciada por forças repulsivas que atuam entre eles quando uma partícula de material passa através do intenso campo eletrostático. Por exemplo, se o PVC for esfregado em Teflon, este recebe uma carga negativa e o PVC adquire uma carga positiva [84]. Neste tipo de técnica de separação, quase todos os materiais plásticos podem ser separados. No entanto, esta técnica tem como limitação o tamanho das partículas ter que se encontrar no intervalo entre 2 e 4 mm [85].

Anexo 5 – Polímeros por Setor Industrial

O embalamento continua a ser a maior área de aplicação dos termoplásticos sendo que representam um total de 59%, seguindo se os Equipamentos elétricos e eletrónicos com 8%. A indústria da Construção civil e demolição, a Indústria dos automóveis com e a Agricultura cada um deles representa 5% e os Utensílios domésticos cerca de 4% e outros materiais com 14% [86].

A Figura A5.1 mostra um gráfico relativo ao consumo Europeu de plásticos em 2015, por Sector industrial.

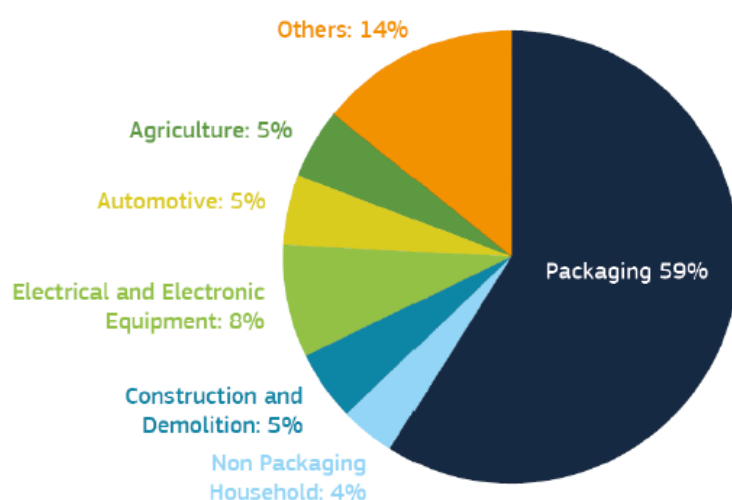


Figura A5.1. – Consumo de Polímeros por setor industrial s na União Europeia[86]

Anexo 6 – Radiação Eletromagnética e Espectroscopia

Radiação Eletromagnética

As ondas eletromagnéticas são a combinação de um campo elétrico e de um campo magnético que se propagam simultaneamente, oscilando perpendicularmente um ao outro e à direção de propagação da energia. São classificadas no espectro magnético conforme a sua energia, frequência ou comprimento de onda[37].

A radiação infravermelha, IV, utilizada neste trabalho, localiza-se na região espectral entre a luz visível e as micro-ondas, compreendendo radiações com comprimentos de onda de 700nm a 1mm. Este tipo de radiação é dividido em três gamas: próximo, médio e alto IV, sendo que a região mais utilizada para análise de compostos orgânicos entre os 1000nm e os 5000nm.

Espectroscopia

A composição química da matéria-prima é representada em termos dos tipos de compostos ou classes de compostos, permitindo assim uma análise química para se conseguir determinar a natureza das reações químicas. Assim, a composição química pode desempenhar um papel importante na determinação da natureza dos produtos [39,40].

Os estudos espectroscópicos têm desempenhado um papel importante na avaliação de matérias primas. Entre os métodos de espectroscopia está a de espectroscopia de massa, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de fluorescência de raios-X e ainda espectroscopia de ultravioleta-visível.

Anexo 7 – Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos

Tabela A7.1 - Tipos de vibrações mais comuns dos grupos de compostos e o seu respetivo comprimento de onda

| Tipos de vibração | Grupo |
|--------------------------------|---|
| Estiramento | O-H, N-H |
| | C-H do anel aromático |
| | C-H de C=C-H de olefinas |
| Estiramento assimétrico | C-H dos grupos metilo (CH ₃) |
| | C-H dos grupos metileno (CH ₂) |
| Estiramento simétrico | C-H dos grupos metilo (CH ₃) |
| | C-H dos grupos metileno (CH ₂) |
| Estiramento | S-H |
| Estiramento simétrico | C=O de éster |
| Estiramento | C=C e C-C de olefinas |
| | C=C e C-C de aromáticos |
| Deformação angular assimétrica | Grupos metilo (CH ₃) e grupos metileno (CH ₂) |
| Deformação angular simétrica | Grupos metilo (CH ₃) |
| Estiramento | C-O de éster |
| Estiramento assimétrico | R-O-R de éteres |
| Estiramento simétrico | H ₂ C=C=CH ₂ de olefinas |

Anexo 8 - Comparação de espectroscopias vibracionais NIR, MIR e Raman

De entre as técnicas espectroscópicas a NIRS sobressai devido a possibilidade de obter informações rápidas e precisas a partir dos espectros das amostras sólidas e/ou líquidas, sem necessidade de preparação de amostras no caso da espectroscopia NIR, ao contrário de Raman que necessita de preparação. As vantagens de NIRS em relação à espectroscopia de infravermelho médio (MIR) e Raman são numerosas e estão esquematizadas na Figura 2.18 [42]. Todas as três técnicas espectroscópicas são não invasivas, não destrutivas, econômicas e facilitam análises qualitativas e quantitativas. São livres de reagentes e não requerem produtos químicos adicionais. Por todas essas razões, as técnicas espectroscópicas são ideais para controle de qualidade industrial, monitorização de processos e identificação de materiais. Mas para cada material, ou seja, para cada grupo molecular ou atômico específico, existe uma técnica mais apropriada. A técnica mais flexível, no entanto, é a espectroscopia NIR [42]. Especialmente pela disponibilidade de ferramentas de avaliação quimiométricas e *software*, tornaram a espectroscopia NIR numa ferramenta inestimável para pesquisa acadêmica, controlo de qualidade industrial e identificação de materiais. No ambiente de processo, o NIRS se destaca pela possibilidade de medições no local [42].

| | Raman | MIR | NIR |
|--|---|--|---|
| Wavenumber | 50–4000 cm ⁻¹ | 200–4000 cm ⁻¹ | 4000–12500 cm ⁻¹ |
| Bonds | homonuclear bonds such as C–C, C=C, S–S | polar bonds such as C=O, C–O, C–F | H-containing bonds such as C–H, O–H, N–H, S–H |
| Absorption bands due to | scattered radiation | absorbed radiation (basic vibration) | absorbed radiation (overtones and combination) |
| Absorption | strong | weak | weak |
| Absorption bands | well-resolved, assignable to specific chemical groups | well-resolved, assignable to specific chemical groups | series of overlapping bands |
| Signal intensity | poor | good | good |
| Quantification | intensity (I) ~ concentration | log I ₀ /I ~ concentration (Lambert-Beer law) | log I ₀ /I ~ concentration (Lambert-Beer law) |
| Excitation conditions | change of polarizability α | change of dipole moment μ | change of dipole moment μ |
| Selectivity | high | high | low, requires calibration and chemometrics |
| Interference | broad fluorescence baseline | water | Water, physical attributes (e.g., sample size, shape, and hardness) |
| Particle size | independent | dependent | dependent |
| Applicability for atline, online, inline | good | poor | good |
| Radiation source | Monochromatic (laser VIS/NIR region) | Polychromatic by global tungsten | Polychromatic by global tungsten |
| Sample preparation | none | reduced (except ATR*) | none |

ATR = attenuated total reflection

Figura A8.6.1 - Algumas características e diferenças entre a espectroscopia NIR, MIR e Raman [42].

A espectroscopia NIR permite analisar os plásticos de embalagem, é ideal para o controle de qualidade de matérias-primas. A sua profundidade de penetração também permite analisar material a granel [42].

NIRS, mais do que MIR e Raman, pertencem a métodos indiretos ou secundários, porque para obter informações os seus espectros são comparados aos espectros de referência. Portanto, meios matemáticos são aplicados aos espectros para estabelecer um modelo preditivo de NIR para prognosticar a composição da amostra investigada [42].

Anexo 9 – Setores Industriais e Aplicações de NIR

Biotecnologia

Aplicação em birreatores, contribuindo na melhoria do rendimento das concentrações do produto através da monitorização de uma ou várias substâncias, cujos constituintes químicos estão sendo identificados e medidos em tempo real, permitindo o controlo e a optimização dos níveis dos componentes, bem como a verificação da concentração de amoníaco e ácido láctico. Os mais monitorizados em biotecnologia incluem as concentrações do produto ou a monitorização da glicose, do ácido láctico, do amoníaco, da glutamina, do glutamato, do acetato e da biomassa [42].

Química

O NIR é extremamente sensível à absorvância O – H, então a determinação da humidade é uma aplicação bastante comum. Além disso, o NIR é sensível à absorvância das ligações N – H, C – H e S – H. É amplamente útil para aplicações de processos de química orgânica devido à monitorização da reação química e a determinação do seu fim [42].

Este processo tem tido aplicações em testes de propriedades físicas, como a viscosidade, se depender de uma característica química intrínseca, como o comprimento de cadeia ou reticulação. Aplicações químicas comuns incluem a determinação do valor de ácido, número de hidroxilo, conteúdo de adesivo, conteúdo de antioxidante e inibidor de UV, tempo ou grau de cura, índice de fusão, teor de melamina, deteção e análise de álcool, deteção de solvente residual e identificação e análise de polímeros [42].

Petroquímica

Em petroquímica, a monitorização do processo de mistura pela NIRS tem provocado uma poupança enorme, uma vez que propriedades cruciais como o teor de água, densidade, viscosidade, conteúdo aditivo e número de hidroxilos podem ser medidos em menos de um minuto [42]. Os Parâmetros da gasolina usualmente medidos são o índice de octano (MON, ASTM D 2700 e RON, ASTM D 2699), número de octanas (RdON), percentagem de volume, percentagem molar de componentes individuais (parafinas, isoparafinas e olefinas). Os parâmetros comuns do diesel medidos com NIR incluem gravidade específica, viscosidade, ponto de ignição, ponto de entupimento do filtro frio (CFPP) e ponto de fluidez [42].

Farmacêutica

Na indústria farmacêutica pode ser auxiliada pela implementação dos métodos NIR na produção de produtos farmacêuticos, desde a identificação da matéria-prima e grau de pureza até a monitorização da uniformidade e concentração das substâncias ativas ou outras de interesse para cumprir os parâmetros recomendados. Atualmente esta área possui bastante representação na área NIR a nível mundial [42]. As diretrizes de saúde da Administração de Medicamentos dos Estados Unidos (FDA) e da União Europeia tem vindo a exigir um aumento no rigor associados à inspeção no recebimento, na mistura e na análise do conteúdo final em todas as amostras de medicamentos. A tecnologia NIR pode reduzir o tempo e satisfazer a capacidade necessária para atender aos crescentes desafios de conformidade sem destruir os exemplares. Com PAT (Process Analytical Technology), a FDA pretende aumentar a eficiência na produção farmacêutica, com tendência a afastar-se das verificações finais e passar para uma análise e controlo integral do processo em tempo real. A iniciativa exige técnicas analíticas rápidas que permitam uma monitorização on-line e na linha de produção e abrangente em todo o processo. Para este fim, o NIRS é a ferramenta analítica mais poderosa que atualmente domina todos os projetos PAT.

As Aplicações farmacêuticas mais comuns que utilizam NIR incluem: inspeção ao receber excipientes e ingredientes farmacêuticos ativos (API), uniformidade de mistura, granulometria, e análise de tamanho de partícula, teor de humidade e revestimento. Além disso, o NIR é uma ferramenta inestimável para a deteção de medicamentos falsificados e a determinação e solvente residual [42].

Celulose e Papel

A indústria de celulose e papel já utiliza a análise NIR há muitos anos, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre as madeiras que chegam e do conteúdo das fibras de madeira. A análise NIR pode ser usada para determinar espécies, distinguindo as madeiras, por exemplo as mais duras das mais macias ou até mesmo as mais madeiras “nobres” das mais económicas [42]. Os Atributos comuns da celulose e do papel que podem ser medidos com NIR incluem: o teor de celulose, rendimento de polpa de celulose, teor de óleo, humidade, resina, brilho, espécies de madeira, relação madeira com as fibra, revestimentos e análise de componentes (argila, dióxido de titânio, cargas, cinza, etc.) [42].

Educação

Embora o NIR seja usado principalmente em aplicações relacionadas com a indústria, é também bastante utilizado em instalações de pesquisa e desenvolvimento. A Produção e Desenvolvimento da farmacêutica geralmente usa o NIR nos experimentos para ajudar a avaliar os desenvolvimentos diários. O trabalho visa entender a uniformidade da mistura, a secagem da granulação e a previsão do perfil de dissolução. As instalações de pesquisa e desenvolvimento de produtos químicos usam o NIR para otimizar o desempenho do processo e a qualidade do produto. Os parâmetros comuns de Investigação e desenvolvimento que são medidos incluem: teor de humidade, espessura do revestimento, uniformidade da mistura, granulação, tamanho da partícula e previsão do perfil de dissolução [42].

Têxteis de Polímeros

A NIRS tem sido usada há muito tempo na indústria têxtil para diferenciar tipos de fibras para reciclagem de tapetes. A análise em tempo real da mistura das diferentes fibras de polímeros pode ser analisada com NIR. As Fibras mais comuns para identificação com NIR incluem: algodão, linho, acrílico, acrílico modificado, acetato, triacetato, Nomex®, Kevlar® (K-29, K49 e K129), nylon-6, nylon-6,6, seda, poliéster, polipropileno, PVA e PVC [42].

Polímeros

Os atributos dos polímeros são medidos com o NIR desde a década de 1950. Devido a esta técnica NIR não requer preparação de amostra e ser não destrutivo, muitos dos atributos dos polímeros podem ser medidos rapidamente para obter parâmetros qualitativos e quantitativos. Com NIR podemos analisar a produção de termoplásticos, a pureza da matéria-prima, teor de humidade. O desaparecimento das ligações covalentes pode ser monitorizado em tempo real nas reações. Solventes residuais e monômeros também podem ser detetados. Aditivos como antioxidantes, inibidores de UV e aqueles que impedem a descoloração são medidos utilizando esta técnica. É uma excelente ferramenta para determinar as matérias-primas e o fim das reações, reduzindo o excesso de processamento do produto e melhorando a consistência e repetibilidade da produção [42]. A análise NIRS também permite a determinação de propriedades físicas, tais como peso molecular, grau de polimerização, ponto de fusão, tamanho de partícula, densidade e viscosidade. Além disso podem ser determinados o número de hidróxidos, valor de ácido e aminas [42].

Anexo 10 – Possíveis tipos de seletores do comprimento de onda

Uma breve introdução aos diferentes filtros que existem no mercado a fim de estabelecer um ponto de partida para a sua compreensão.

Filtros de Interferência

Os filtros interferométricos, são dispositivos que promovem uma interferência ótica na radiação incidente provendo bandas de filtragem com larguras relativamente estreitas. Estes são constituídos por uma camada de um composto dielétrico e ficam dispostos entre 2 filmes metálicos semitransparentes. Para os proteger da humidade são colocados entre 2 camadas de vidro ou outro material transparente. Nestes filtros uma parcela da luz é transmitida pelo primeiro espelho e uma parcela desta é refletida pelo segundo, retornando ao primeiro e interferindo com a nova de onda que incide sobre o primeiro espelho.

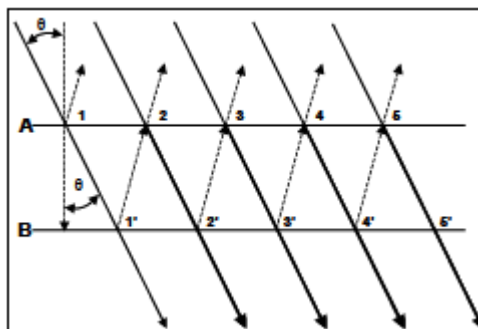


Figura A10.1 - Esquema ilustrativo das condições para uma interferência construtiva na transmissão da radiação que passa por um filtro de interferência, onde A e B são filmes metálicos semitransparentes.

A radiação atinge a superfície com um ângulo θ . No ponto 1, a radiação é parcialmente refletida e parcialmente transmitida para o ponto 1', onde a reflexão e transmissão da radiação se repetem. O mesmo processo se repete na região 2,2', 3,3' e assim sucessivamente. O reforço ocorre no ponto onde a distância percorrida pelo feixe refletido em 1' precisa ser um múltiplo do comprimento de onda λ' . Como a distância entre as 2 superfícies A e B (espessura do dielétrico) pode ser expressa pela relação $\frac{t}{\cos \theta}$, onde t é a espessura do dielétrico, a condição para o reforço é dada por $n \times \lambda' = \frac{2 \times t}{\cos \theta}$, onde n é um número inteiro. Se aproximarmos θ para 0, o $\cos \theta \cong 1$, e a equação se simplifica em $n \times \lambda' = 2 \times t$, sendo λ' o comprimento de onda da radiação que passa pelo dielétrico. O comprimento de onda correspondente no ar é dado por: $\lambda' = \lambda \times n$, onde n é o índice de refração do dielétrico. Com isso os comprimentos de onda que passam pelo filtro são expressos por: $\lambda = \frac{2 \times t \times n}{N}$,

onde N é a ordem de interferência. As camadas de filme metálico no filtro são selecionadas para transmitir tudo menos uma das bandas reforçadas; a transmissão da radiação fica restrita a ordem 1 ($N=1$) [87].

A Figura A10.2 ilustra o espectro de transmissão de um filtro de interferência. A caracterização dos filtros é feita de acordo com seus picos de transmitância, quantidade da radiação incidente transmitida e a largura da banda a meia altura [88].

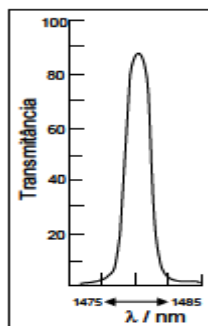


Figura A10.2 - Exemplo de um espectro de transmitância de um filtro interferométrico[88]

Os Filtros de interferência com largura variável baseados na variação da camada elétrica utilizando cristais piezoelétricos são descritos na literatura para outros comprimento de onda[89]. Nos finais de 2017 e inícios de 2018 a Hamamatsu, lançou uns dispositivos que funcionam na região do infravermelho próximo, que podem levar a uma nova geração de instrumentos mais robustos, portáteis e de rápida varredura. Há muito tempo que esta tecnologia e instrumentos eram aguardados nesta região e que fizessem o uso de filtros de interferência [90].

Instrumentos baseados em LED

Na zona espectral NIR, que tem interesse para esta dissertação, os LED comerciais produzem radiação no infravermelho próximo com largura de banda entre 30 e 50 nm e estão disponíveis em quase todo o espectro. Estes instrumentos podem empregar um ou mais LED como fontes de radiação ou serem utilizados como fonte de radiação policromática estável. Alguns investigadores apresentaram espectrómetros baseados em arranjos de LED e com uma grade de difração, cobrindo a região entre 832 a 1048 nm com 32 LED [91]. O uso de LED permitiu o aparecimento de aparelhos de baixo custo, portáteis e versáteis.

Instrumentos baseados em filtros ótico-acústicos

Os instrumentos baseados em filtros ótico-acústicos sintonizáveis, em inglês Acoustic-Optical Tunable Filters (AOTFs) nos espectrómetros modernos permitem a construção de

aparelhos sem partes móveis, com alta velocidade de varredura e permitem o acesso aleatório a qualquer comprimento de onda, sendo que em alguns casos a velocidade de varredura é limitada pelo tempo de resposta do detetor. Alguns investigadores utilizaram esta tecnologia na construção e avaliação de um espectrómetro de duplo feixe, que permitia uma varredura do espectro nas regiões entre 800-1600 nm ou 1500-2400 nm. O instrumento apresentava dois detetores refrigerados de InAs para comparação dos dois feixes monocromáticos produzidos pela AOTF[92].

Os AOTFs são compostos por um sensor ótico, que transforma um fenómeno físico (sinal detetável) num outro tipo de energia, constituído por um material piezoelétrico, que recebe um sinal elétrico de radiofrequência e transforma-o numa onda acústica. Existe no dispositivo um corpo constituído de um cristal de TeO_2 , cortado num ângulo específico, por onde a onda acústica se propaga e é atravessado por uma onda eletromagnética. Esta onda acústica produz uma variação periódica do índice de refração do cristal com a frequência determinada pelo gerador de radiofrequência. A interação da onda eletromagnética com a onda acústica faz com que os cristais refratem seletivamente uma estreita faixa de energia.

Instrumentos Dispersivos

Instrumentos dispersivos são instrumentos baseados em redes ou grades de difração e são os mais antigos tipos de monocromadores utilizados na espectroscopia na zona de infravermelho próximo, sendo responsáveis pelas pesquisas que consolidaram o uso desta região do espectro como ferramenta analítica. Os instrumentos baseados em redes de difração apresentam a vantagem de possuírem um custo relativamente baixo quando comparados as tecnologias e instrumentos modernos. Por outro lado, o avanço tecnológico na produção de detetores perlongou a vida aos instrumentos dispersivos. Isso foi possível porque permitiu a construção de arranjos de detetores de PbS e InGaAs contendo até 256 elementos independentes. Quando Dispostos na distância focal da rede de difração, esse conjunto de sensores permite a obtenção de espectros quase inteiros [93].

A principal desvantagem do uso de instrumentos dispersivos é a velocidade de varredura do espectro é lenta e a falta de precisão na seleção do comprimento de onda, que é necessária para a repetibilidade dos ensaios, que se deteriora ao longo do tempo devido ao desgaste mecânico do instrumento e o rigor que é necessário. Além disso, a presença de partes móveis limita o uso destes instrumentos em ambientes industriais sujos [93].

Instrumentos baseados em transformada de Fourier

Espectrómetros baseados no uso de interferômetros com transformada de Fourier para medir a intensidade das bandas de absorção no infravermelho próximo são os instrumentos que combinam as características em termos da precisão e exatidão de comprimento de onda, alta relação sinal/ruído e elevada velocidade de varredura, porém mais lentos que as tecnologias baseadas em AOTF's. Essas características fizeram com que esse tipo de instrumento seja bastante utilizado. A robustez destes instrumentos foi conseguida com o uso de um interferômetro baseado em espelhos cúbicos, que compensam a distância percorrida pelo feixe, conseguindo com que o instrumento possa operar em ambientes mais hostis sem perda da precisão e reprodutibilidade do comprimento de onda durante a varredura do espectro[93].

Anexo 11 – Absorvância, Refletância e Transmitância

Para que os resultados obtidos pelas medidas realizadas no espectrómetro sejam precisos, é necessário sempre fazer a calibração do instrumento utilizando padrões conhecidos. Existem três tipos possíveis para a recolha das amostras, Absorvância, Refletância e Transmitância, sendo que o seu somatório é igual a luz total emitida.

$$1 = \text{Absorvância} + \text{Refletância} + \text{Transmitância} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \frac{\text{Luz Total}}{\text{Luz Total}} = \frac{\text{Luz Absorvida}}{\text{Luz Total}} + \frac{\text{Luz Refletada}}{\text{Luz Total}} + \frac{\text{Luz Transmitada}}{\text{Luz Total}}$$

Estes tipos de amostra podem ser utilizados para classificar os diferentes tipos atômicos, uma vez que cada um possui uma capacidade distinta de absorver ou transmitir radiação. Esses conceitos são a base da espectrometria.

A **Refletância** é a fração de radiação incidente que é desviada por um material, seja por reflexão à superfície, seja por retroespalhamento devido a gases e partículas em suspensão.

A **Transmitância** é a fração da luz incidente com um comprimento de onda específico, que atravessa uma amostra de material. Consiste na passagem inalterada de radiação pela matéria, ocasionada pela saturação desta energia.

A **Absorvância** exprime a fração da energia luminosa que é absorvida por um determinado material em comprimentos de onda específicos. Esta é medida em percentagem, relativamente à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente.

Na espectroscopia, a Absorvância (A) pode ser definida por:

$$A_{\lambda} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Onde I é a intensidade da luz com um comprimento de onda específico e que ultrapassa uma amostra (intensidade da luz transmitida) que é medida no fotodíodo. I_0 é a intensidade da luz no vazio, ou seja, sem a amostra (intensidade da luz incidente). As medidas de absorvância são frequentemente usadas, já que a absorvância é proporcional à espessura de uma amostra e a concentração da substância. A Refletância é um fenómeno relacionado diretamente à Absorvância. Sendo que tendem a ser grandezas complementares, ou seja, a sua soma (para a mesma energia e comprimento de onda incidente) é aproximadamente igual a 1, ou 100%, devido a fração transmitida no caso das amostras solidas ser desprezável.

Anexo 12 – Princípio de funcionamento, modos e materiais utilizados no Fotodíodo

Princípio de Funcionamento / Operação

Os Fotodíodos são normalmente construídos de uma junção P-N ou P-I-N, sendo que P significa o lado positivo e contém um excesso de vazios, N corresponde ao lado negativo e contém um excesso de elétrons e I é a região intrínseca. Quando um Fóton com energia específica incide sobre o dispositivo, é gerado um par elétron-vazio. Se este fenômeno ocorrer nas vizinhanças da região da junção P-N, também denominada zona de depleção, na qual existem poucos portadores de carga, as partículas do par serão aceleradas, em direções opostas, pelo campo elétrico ali presente. Os elétrons migrarão para o cátodo, lado N, e os vazios para o ânodo, lado P. Este movimento dá origem a uma corrente elétrica reversa no fotodíodo. Mesmo na ausência de luz, haverá sempre uma corrente reversa fluindo no fotodíodo, decorrente dos pares elétron-vazio formados espontaneamente na junção desde que tenham energia suficiente para atingir os terminais.

Modo Fotovoltaico

Neste modo uma tensão é produzida pelo fotodíodo quando este é iluminado. Se não for aplicada nenhuma diferença de potencial aos terminais do fotodíodo, diz-se que ele opera no modo fotovoltaico. O fluxo de corrente elétrica para o exterior do dispositivo gera uma diferença de potencial entre os seus terminais. Esta configuração é a utilizada em Painéis Solares Fotovoltaicos.

Modo Fotocondutor

Neste modo de operação, uma diferença de potencial reversa à tradicional do díodo é aplicada aos terminais do fotodíodo. É aplicada tensão positiva ao cátodo e negativa ao ânodo. A polarização aplicada tem a mesma direção que a do campo elétrico da região de depleção. Isso aumentará a força aplicada aos portadores de carga gerados pelos fótons incidentes, o que gerará uma corrente elétrica mais elevada. O potencial positivo aplicado ao cátodo atrairá vazios para a região N da junção, bem como o potencial negativo no ânodo atrairá elétrons para o lado P. Isso faz com que a zona de depleção aumente, portanto, a área sensível à luz incidente torna-se maior, o que facilita a captura de luz.

O modo fotocondutor aumenta a probabilidade de ocorrer ruído no sinal, uma vez que se torna mais provável que pares elétron-vazio sejam gerados espontaneamente e com energia suficiente para que seus constituintes atinjam os terminais do dispositivo. Além disso, através

da aplicação de tensão inversa ocorre o aumento na largura da zona de depleção, o que por sua vez, diminui a capacitância da junção, o que diminui o tempo de resposta tornando assim o fotodíodo mais rápido. Os fotodíodos são frequentemente usados para a medição precisa da intensidade da luz na ciência e na indústria, e têm uma resposta melhor e mais linear no modo fotocondutor.

Materiais Geralmente Utilizados

O material utilizado na constituição de um fotodíodo é crítico devido ao mesmo definir as suas propriedades, porque somente quando os fótons têm energia suficiente para excitar os eletrões existirá produção de fotocorrentes significativas.

Na tabela 3.3 podemos visualizar quais são os materiais mais utilizados para produzir fotodíodos e os respetivos comprimentos de onda de alcance.

Tabela A12.1 - Materiais utilizados nos fotodíodos e respetivos comprimentos de onda

| Materiais | Comprimento de Onda [nm] |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Silício (Si) | 190-1100 |
| Germânio (Ge) | 400-1700 |
| Arsenieto de Gálio Índio (InGaAs) | 800-2600 |

A escolha do fotodíodo deve ser feita com base no estudo que se pretende realizar, ou seja nas trocas energéticas que se pretende detetar e assim obter faixa abrangente de comprimento de onda que deve ser escolhida Para este projeto como referido nos capítulos acima interessava detetar as mudanças energéticas na zona do infravermelho próximo dos 750 aos 2500nm. Os Materiais na Faixa de comprimento de onda do Silício, não satisfaziam as necessidades de deteção devido a não se incluírem na zona NIR e detetarem no comprimento de onda do visível. O Germânio já abarca boa parte do NIR mas também deteta a radiação visível, que se encontra entre os 400 e os 750nm, o que o faria mais suscetível de aparecimento de ruído. Então, foi selecionado o material Arsenieto de Gálio Índio que abrange toda a gama espectral NIR mas não deteta na zona do visível. Atualmente são os fotodíodos com mais estudos, desenvolvimento e mais rápidos na resposta, mas também mais dispendiosos que os restantes acima mencionados.

Anexo 13 – Transístor e Termístor

Os transístores podem ser considerados como um tipo de interruptor. Existem dois tipos principais; NPN e PNP. Existem centenas de transístores que trabalham em tensões diferentes, mas todos eles se enquadram nestas duas categorias. Os transístores são fabricados em diferentes formas, mas eles tem três leads (pernas) diferentes, A Base é o principal responsável pela ativação do transístor, o Coletor é o polo (perna) positiva do transístor enquanto que o Emissor é o polo (perna) negativa do transístor. Um transístor básico pode ser considerado como um interruptor porque este necessita de ser ativado para permitir que a corrente flua entre o coletor e o emissor, dando energia ao próximo componente do circuito. Este para ser ativado tem que receber uma tensão na 'base' e até que isso aconteça, o componente não é ligado. Não existindo ligação entre o coletor e o emissor. Os transístores são componentes essenciais em muitos circuitos e às vezes são usados para amplificar um sinal.

Transístor bipolar de junção: São constituídos por 3 regiões: a base, o coletor e o emissor. São dispositivos controlados pela corrente. Uma pequena corrente que entra na região de base do transístor provoca um fluxo de corrente muito maior do emissor para a região do coletor. Estes apresentam dois tipos principais os NPN e PNP.

Transístor de efeito de campo: São constituídos por 3 regiões, uma porta, uma fonte e um dreno. Ao contrário dos transístores bipolares, os FETs são dispositivos controlados por tensão. Uma tensão colocada na porta controla o fluxo de corrente da fonte para o dreno do transístor.

Termístores

Os Termístores são semicondutores sensíveis à temperatura, o seu princípio básico de funcionamento deve-se ao efeito de variação de resistência elétrica devido à variação da temperatura. Existem dois tipos de termístores, os NTC e os PTC. Os NTC, do inglês *Negative Temperature Coefficient*, são termístores cujo a variação de resistência com a temperatura é negativa, ou seja, a resistência diminui com o aumento da temperatura. Já os PTC, do inglês *Positive Temperature Coefficient*, são termístores cujo a variação de resistência com a temperatura é positiva, isto é, a resistência aumenta com o aumento da temperatura.

Os sensores do tipo NTC são mais usados pois possuem uma incrível sensibilidade ao aumento de temperatura e são maior facilidade na sua fabricação. Devido a sensibilidade destes, escolheu-se sensores NTC. A sua necessidade advém das propriedades dos fotodíodos variarem com a temperatura e por isso necessito do registo da mesma.

